Über ortho-Disazo- und o,o'-Trisazo-farbstoffe

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt der Mathematisch - naturwissenschaftlichen Abteilung der Philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

MOSES HINOVKER

aus Riga (Lettland)

RIGA
Buchdruckerei der A.-G. „Riti", Mühlenstr. 57
1936

Über ortho-Disazo- und o,o'-Trisazo-farbstoffe

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der Philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

MOSES HINOVKER

aus Riga (Lettland)

RIGA
Buchdruckerei der A.-G. „Riti", Mühlenstr. 57
1936

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren *P. Ruggli* und *H. Rupe*.

Basel, den 11. Dezember 1934.

Th. Niethammer
Dekan.

Herrn *Moses Hinovker* wurde von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel am 11. Dezember 1934 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

Über ortho-Disazo- und o,o'-Trisazo-farbstoffe

kann eingesehen oder entliehen werden:

1. im Chemischen Institut der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Separatabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen XVII, Fasciculus secundus, und Volumen XVII, Fasciculus quintus.

MEINEN ELTERN

Über die Darstellung von m,m'-Diamino-azobenzol, m,m'-Dioxy-azobenzol und analogen Verbindungen

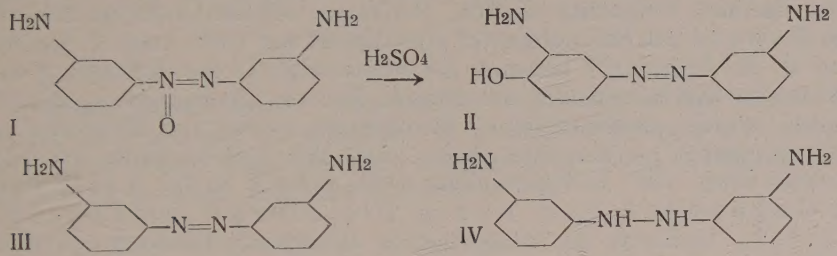
Für unsere Versuche über die Darstellung von o,o'-Trisazofarbstoffen, die in einer folgenden Mitteilung beschrieben werden, brauchten wir grössere Mengen m,m'-Diamino-azobenzol (III) und m,m'-Dioxy-azobenzol (XIII). Die erstgenannte Diaminoverbindung, welche in der älteren Literatur als m-Azo-anilin bezeichnet wird, ist nach verschiedenen Verfahren[1]) erhalten worden; zur präparativen Gewinnung kommt aber wohl nur die alkalische Reduktion des m-Nitranilins in Betracht.

Diese Reduktion ist schon von vielen Forschern ausgeführt worden; sie kann z. B. nach *E. Noelting* und *E. Fourneaux*[2]) so erfolgen, dass man m-Nitranilin in kochender etwa 10-proz. wässriger

[1]) Die Literatur ist in *Beilstein's* Handbuch, 4. Aufl., **16**, 305, zusammengefasst.

[2]) B. **30**, 2934, 2938 (1897).

Natronlauge mit Zinkstaub[1]) bis zur Azoxystufe reduziert; dann wird der Niederschlag in alkoholischer Lösung bzw. Suspension mit Kalilauge und frischem Zinkstaub bis zur annähernden Farblosigkeit weiter gekocht. Aus dem zinkhaltigen Bodensatz extrahiert man die organische Substanz mit viel Alkohol, dampft ein und fällt mit Wasser. Aber selbst durch Umkrystallisieren wird der Azokörper nicht rein; er muss vielmehr nach Meinung der Autoren von beigemengter Azoxyverbindung (I) durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure befreit werden, wobei sich der Azoxykörper in den Oxy-(diamino-)-azokörper (II) umlagert, der durch seine Löslichkeit in Alkali abgetrennt werden kann.



Wir erhielten nach diesem Verfahren 50—60% an r o h e m Azokörper (III). Die Verunreinigung, auf die alle Autoren hinweisen, kann aber schwerlich aus Azoxykörper bestehen, da die Reduktion nach Vorschrift fortgesetzt wird, bis die Flüssigkeit „fast farblos" ist. Wie weiter unten gezeigt wird, besteht die Verunreinigung vielmehr aus Diamino-hydrazobenzol (IV), das besser auf andere Weise entfernt wird. Auch erfordert die Extraktion sehr grosse Mengen Alkohol bzw. langdauernde Behandlung im *Soxhlet* - Apparat, was wieder mit der Anwesenheit der sehr schwer löslichen Hydrazoverbindung zusammenhängt.

Erwähnt sei noch, dass nach der ersten Reduktionsphase der abgesaugte Niederschlag von Zinkstaub und Azoxykörper f e u c h t gehalten werden musste, da er sonst auf der Nutsche fast jedesmal ins Glimmen kam und einmal sogar mit lebhafter Stichflamme verbrannte. Bei der zweiten Reduktionsphase in alkoholischer Lösung zeigte ein Parallelversuch, dass die Reduktion mit K a l i l a u g e — entsprechend der Vorschrift — viel glatter verläuft als mit Natronlauge, eine Tatsache, die auch schon bei Reduktionen mit alkoholischem Alkali ohne Zinkstaub beobachtet worden ist[2]).

Glatter und rascher verläuft die E l e k t r o r e d u k t i o n des m-Nitranilins nach *K. Elbs* und *W. Kirsch*[3]), bei welcher bisher nur Diamino-azo- und Diamino-hydrazobenzol isoliert wurden. Die Forscher geben an, dass bei Anwendung einer bestimmten Strom-

---

[1]) *R. Meldola* und *E. R. Andrews* führten diese Reduktion schon vorher mit Alkalistannit aus, Soc. **69**, 7 (1896); ebenso verfuhren später *H. Goldschmidt* und *M. Eckardt*, Z. physikal. Ch. **56**, 413 (1906).

[2]) *C. A. Lobry de Bruyn*, B. **26**, 270 (1893).

[3]) J. pr. [2] **67**, 265 (1903).

menge sogleich der reine Azokörper erhalten werde; später schreibt dagegen *K. Elbs*[1]) wieder die Reinigung durch Erhitzen mit Schwefelsäure vor.

Bei dieser Arbeitsweise, einschliesslich der Reinigung mit Schwefelsäure, erhielten wir den Azokörper in prachtvollen goldgelben Nadeln, die aber auch nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol einen zu tiefen und unscharfen Schmelzpunkt zeigten (ca. 139° statt 156°). Trotzdem wurde durch Diazotieren und Verkochen richtig schmelzendes Dioxy-azobenzol erhalten. Auch das Acetyl- und Benzoylderivat der Diaminoverbindung zeigten richtige Schmelzpunkte, gaben aber nach Verseifung wieder die niedrig schmelzenden Präparate zurück. Hingegen erhöht Umkrystallisieren aus Benzol den Schmelzpunkt sprunghaft auf 152°. Auch *R. Meldola* und *E. R. Andrews*[2]) betonen die Schwierigkeit der Reinigung und führen sie auf hartnäckig anhaftende Spuren Lösungsmittel zurück. Durch einen umständlichen Reinigungsprozess und Trocknen bei 120° erreichten sie den Smp. 150—151°. Wir fanden dann, dass der höchste Smp. 156° leicht erreicht wird, wenn man aus Xylol in Gegenwart von wenig Bleidioxyd umkrystallisiert, wodurch die beigemischte Hydrazoverbindung oxydiert wird.

Was also die Reinigung mit Schwefelsäure betrifft, so handelt es sich auch beim Produkt der Elektroreduktion nicht um Entfernung eines Azoxykörpers, sondern um Entfernung der beigemengten Hydrazoverbindung, zumal nach der Vorschrift ganz eindeutig überreduziert wird; auch konnten wir bei der Reinigung des rohen Diamino-azobenzols niemals das Umlagerungsprodukt des Azoxykörpers, nämlich Oxy-diamino-azobenzol (II) auffinden.

Von Interesse ist in diesem Zusammenhang eine Angabe von *K. Elbs* und *Th. Wohlfahrt*[3]), wonach Diamino-hydrazobenzol (IV) beim Lösen in 100° warmer Schwefelsäure weder umgelagert noch sulfoniert, sondern zum Azokörper oxydiert werde. Diese Reaktion ist in Wirklichkeit für den Erfolg der genannten Reinigungsoperation verantwortlich, verläuft aber anders als bisher angenommen wurde. Zunächst ist dazu zu bemerken, dass reines Diamino-hydrazobenzol schon beim Eintragen in konz. Schwefelsäure von Zimmertemperatur leichte Verpuffungen zeigt. Indem wir diese Verpuffungen auch beim Eintragen von rohem, d. h. hydrazo-haltigem Diamino-azobenzol gelegentlich beobachteten, wurden wir auf die Natur der Verunreinigung als Hydrazokörper aufmerksam[4]).

---

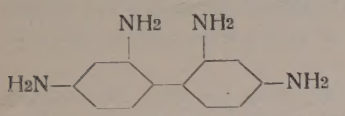
[1]) *K. Elbs*, Übungsbeispiele für die elektrolytische Darstellung chemischer Präparate, 2. Aufl., S. 103, Halle 1911.

[2]) Soc. **69**, 10, 11 (1896).

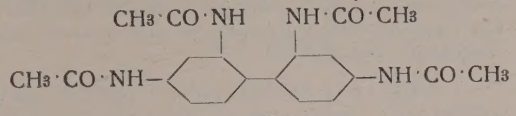
[3]) J. pr. [2] **66**, 565 (1902).

[4]) Die Angabe von *F. Buchner* sollte hiernach geändert werden; vgl. J. pr. [2] **80**, 363 (1909); auch in den „Übungsbeispielen" von *K. Elbs*, S. 103, wiedergegeben.

Wenn man nun die Lösung von Diamino-hydrazobenzol in Schwefelsäure erhitzt und nach Erkalten aufarbeitet, erhält man neben Verkohlungsprodukten eine Substanz, die nach ihrem Schmelzpunkt zunächst wohl Ähnlichkeit mit dem Azokörper zeigt, sich aber nach Reinigung als das entsprechende, bereits bekannte „Benzidin", nämlich 2,4,2',4'-Tetra-amino-diphenyl (V) erweist, welches in freier Form wie auch als Tetra-acetylverbindung (VI) isoliert wurde.



V



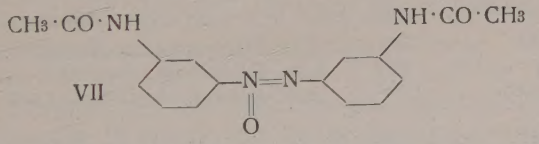
VI

Diese Erfahrungen veranlassten uns, alle Reduktionsstufen erneut zu studieren, die Produkte in grösseren Mengen rein zu isolieren und einige neue Derivate herzustellen, deren Kenntnis auch für unsere weiteren Arbeiten erwünscht war.

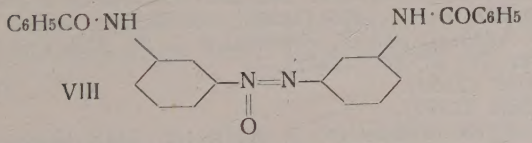
m,m'-Diamino-azoxybenzol (I).

Am leichtesten ist die Azoxyverbindung rein zu erhalten, die bisher noch nicht durch Elektroreduktion hergestellt wurde. Sie entsteht glatt, wenn die Reaktion nach Verbrauch von ¾ der Strommenge unterbrochen wird, welche zur Erreichung der Azostufe notwendig wäre. Die recht schwerlösliche Substanz scheidet sich dann nahezu rein in gelben flachen Prismen ab und braucht nur einmal umkrystallisiert zu werden.

Das Di-acetylderivat (VII) stimmt mit den Angaben von *Meldola* und *Andrews*[1]) überein. Das Dibenzoylderivat (VIII) (Smp. 247°) weicht jedoch von den älteren Angaben von *Mixter*[2]) ab, der einen Smp. gegen 272° angibt.



VII



VIII

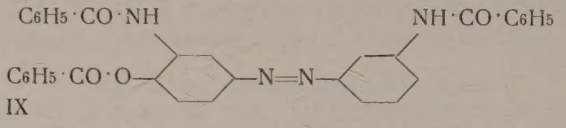
[1]) Soc. **69**, 8 (1896).

[2]) Am. **5**, 5 (1883). *Mixter* erhielt die Substanz durch Reduktion von m-Nitrobenzanilid.

Umlagerung von m, m' - Diamino - azoxybenzol in Oxy - diamino - azobenzol (II).

Wie *O. Wallach*[1]) zuerst gefunden hat, kann sich gewöhnliches Azoxybenzol beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure in p-Oxy-azobenzol umlagern; ausserdem ensteht Azobenzol. *E Bamberger*[2]) fand daneben geringe Mengen o-Oxy-azobenzol. Vom Diamino-azoxybenzol geben *E. Noelting* und *E. Fourneaux*[3]) kurz an, dass *Rosenstiehl* und *Noelting* nach unveröffentlichten Versuchen durch Einwirkung von Schwefelsäure (ohne Angabe der Bedingungen) zwei „Oxyazo-aniline" (para und ortho) isolierten. Die letzteren Autoren haben auch das Rouge de St. Denis[4]) aus Diamino-azoxy-benzol durch Tetraazotieren und Kuppeln mit 2 Mol 1-Napthol-4-sulfosäure dargestelt und geben an, dass es durch Erwärmen mit Schwefelsäure in einen wertvolleren Oxyazo-Farbstoff übergeht[5]).

Auch wir untersuchten die Einwirkung von heisser Schwefelsäure auf reines m,m'-Diamino-azoxybenzol und konnten aus dem Reaktionsprodukt auf Grund verschiedener Löslichkeit in Benzol zwei Substanzen isolieren. Das Hauptprodukt soll in Analogie zu früheren Ergebnissen als p-Oxy-m,m'-diamino-azobenzol (II) formuliert werden; es wurde durch sein Tri-benzoylderivat (IX) und ein Tri-acetylderivat näher gekennzeichnet.



IX

m,m'-Diamino-hydrazobenzol (IV).

Die Hydrazoverbindung wird ebenfalls sehr leicht erhalten, indem man die Elektrolyse über die Azostufe hinausführt, und zwar mit $^5/_4$ der für die Erreichung der Azostufe gebräuchlichen Strommenge; die Ausbeute beträgt 90%. Die in der Literatur beschriebenen Produkte[6]) waren nur gewaschen, anscheinend nicht analysiert und offenbar nicht ganz rein, da der Schmelzpunkt unscharf bei 152° liegen soll. Wir fanden schon beim Rohprodukt höhere Schmelzpunkte, nach Umkrystallisieren aus Xylol den Smp. 169°, welcher auch besser in die folgende Parallele passt.

Azoxybenzol . .	36°	m,m'-Diamino-azoxybenzol . .	150°
Azobenzol . . .	68°	m,m'-Diamino-azobenzol	156°
Hydrazobenzol . .	126°	m,m'-Diamino-hydrazobenzol . .	169°

[1]) *O. Wallach* und *L. Belli*, B. 13, 525 (1880); *O. Wallach* und *L. Kiepenheuer*, B. 14, 2617 (1881). Weitere Beispiele vgl. bei *H. Wilsing*, A. 215, 228 (1882); *H. Limpricht*, B. 18, 1405 (1885); *H. Klinger* und *R. Pitschke*, B. 18, 2552 (1885); *E. Noelting* und *E. Fourneaux*, B. 30, 2935 (1897); *K. Elbs* und *B. Schwarz*, J. pr. [2] 63, 567 (1901).

[2]) B. 33, 3192 (1900).

[3]) B. 30, 2935 (1897).

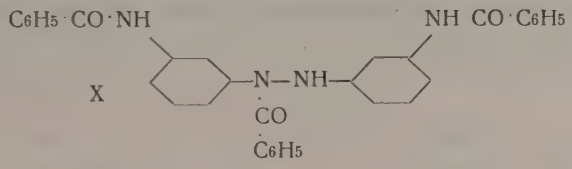
[4]) *Schultz'* Farbstofftabellen, 7. Aufl. Nr. 333; dieses Produkt ist ein Methyl-homologes des ursprünglichen Farbstoffs.

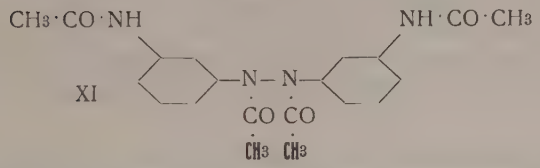
[5]) D.R.P. 44045, 56456; Frdl. 3, 732.

[6]) *K. Elbs* und *O. Kopp*, Z. El. Ch. 5, 110 (1898); *K. Elbs* und *Th. Wohlfahrt*, J. pr. [2] 66, 561 (1902); *Wülfing*, D.R.P. 100233, Frdl. 5, 262.

Auf das Verhalten gegen Schwefelsäure wurde schon oben hingewiesen. Mit Salzsäure erhält man bei vorsichtiger Einwirkung ein normales Chlorhydrat, das sich beim Stehen an der Luft allmählich zum Chlorhydrat des Diamino-azobenzols oxydiert. Kocht man aber mit Salzsäure, so tritt Benzidin-Umlagerung ein und man erhält das Chlorhydrat des 2,4,2',4'-Tetra-amino-diphenyls[1]) (V).

Die alkalische Benzoylierung des Diamino-hydrazobenzols führte zu einem Tri-benzoylderivat (X).





Bezüglich der Acetylierung sei vorausgeschickt, dass gewöhnliches Hydrazobenzol mit Essigsäure-anhydrid bei gewöhnlicher Temperatur ein Mono-acetylderivat[2]), bei mehrstündigem Kochen ein N,N'-Di-acetylderivat[3]) bildet. In unserem Falle, beim Diamino-hydrazobenzol, kann die Acetylierung als „saure Reaktion" je nach den Bedingungen mit oder ohne Benzidin-Umlagerung verlaufen. Durch Kochen mit Eisessig und Essigsäure-anhydrid erhielten *Elbs* und *Wohlfahrt*[4]) unter Umlagerung das Tetra-acetylderivat des 2,4,2',4'-Tetra-amino-diphenyls (VI), was wir bestätigen können. Durch Kochen mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat erhielten wir hingegen ohne Umlagerung das Tetra-acetylderivat (XI) des unveränderten Diamino-hydrazobenzols. Da hier auch die Hydrazogruppe acetyliert ist, erleidet die Substanz beim Erhitzen nicht mehr die Disproportionierung der Hydrazokörper. Ihre Struktur geht daraus hervor, dass bei kurzer alkalischer Teilverseifung nur die Acetylgruppen der Mittelgruppe abgespalten werden. Das zunächst resultierende Di-acetamino-hydrazobenzol oxydiert sich dann zum bekannten m,m'-Di-acetamino-azobenzol. Die saure Verseifung des Tetra-acetyl-diamino-hydrazobenzols führt natürlich unter Benzidin-Umlagerung zum Chlorhydrat des 2,4,2',4'-Tetra-amino-diphenyls (V).

---

[1]) *K. Elbs* und *O. Kopp*, Z. El. Ch. 5, 111 (1898); *K. Elbs* und *Th. Wohlfahrt*, J. pr. [2] **66**, 561 (1902).
[2]) *D. Stein*, B. **17**, 380 (1884).
[3]) *H. Schmidt* und *G. Schulz*, A. **207**, 327 (1881).
[4]) J. pr. [2] **66**, 561—563 (1902).

Oxydation des Diamino-hydrazobenzols zu Diamino-azobenzol.

Der trockene Hydrazokörper ist beständig gegen Luftsauerstoff. Ein Präparat, das in verkorkter Flasche im Dunkeln aufbewahrt wurde, war nach sechs Monaten unverändert.

Die Oxydation wurde von uns eingehend untersucht in der Absicht, aus dem leicht rein zu erhaltenden Hydrazokörper den reinen Azokörper darzustellen. Nach *K. Elbs* und *O. Kopp*[1]) verläuft die Oxydation in feuchtem oder gelöstem Zustande zwar ziemlich rasch, aber „weder vollständig noch glatt, da immer etwas Verharzung dabei eintritt."

Wir fanden, dass die Oxydation mit Luft in Alkohol zwar gute Ausbeuten liefert, aber äusserst langsam verläuft, was teilweie auf der grossen Schwerlöslichkeit der Hydrazoverbindung auch in kochendem Alkohol beruht. 0,5 g gingen in 50 cm^3 kochendem Alkohol unter Zusatz von wenig Natronlauge erst nach fünfstündigem Kochen unter Durchsaugen von Luft in Lösung und gaben dann fast quantitativ den Azokörper.

Verwendet man aber ein Oxydationsmittel wie Quecksilberoxyd oder besser Bleidioxyd, so errecht man in Alkohol oder viel günstiger in einem guten Lösungsmittel wie heissem Xylol eine sofortige glatte Oxydation zu reinem Diamino-azobenzol, das beim Erkalten auskrystallisiert. Diese Methode eignet sich natürlich auch zur Reinigung hydrazo-haltiger Präparate von Diamino-azobenzol.

Disproportionierung. Bei einem Versuch, das Diaminohydrazobenzol aus kochendem Nitrobenzol umzukrystallisieren, färbte sich die Lösung erst braun, dann dunkel, und nach 5 bis 10 Minuten wurden nach Erkalten neben etwas Schmiere die orangegelben Nadeln der Azoverbindung erhalten. Es handelt sich hier keineswegs um eine oxydierende Wirkung des Nitrobenzols, die in andern Fällen wohl bekannt ist, sondern um die bekannte Disproportionierung der Hydrazokörper durch Erhitzen, wobei der Amin-Anteil im vorliegenden Falle allerdings verharzt. Die Ausbeute beträgt daher erwartungsgemäss 40 bis 50%. Die Reaktion erfordert hier eine Temperatur von mindestens 195°[2]), kann also auch beim Kochen mit Trichlorbenzol (Sdp. 207°) in 5 bis 10 Minuten ausgeführt werden. Sie verläuft auch beim Schmelzen, allerdings unter starker Harzbildung. Anderseits unterbleibt sie beim Kochen mit Anilin (Sdp. 184°) oder beim Kochen mit Nitrobenzol im Vakuum (Sdp. etwa 100°).

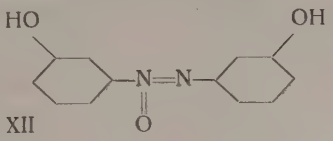
---

[1]) Z. El. Ch. 5, 111 (1898).

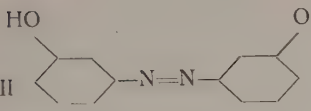
[2]) Auch die Disproportionierung des gewöhnlichen Hydrazobenzols erfolgt bei ungefähr dieser Temperatur.

m,m'-Diamino-azobenzol (III).

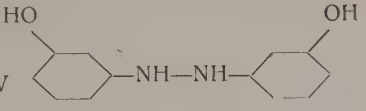
Die praktische Darstellung des Diamino-azobenzols verläuft jetzt am besten so, dass man die Elektroreduktion nach *Elbs* bis zur Azostufe bzw. nach Vorschrift etwas darüber hinaus vornimmt. Die einzige Verunreinigung besteht dann in einem Gehalt an Hydrazoverbindung, der auf zwei Arten beseitigt werden kann: 1) durch Umkrystallisieren aus heissem Xylol unter Zusatz von etwas Bleidioxyd, welches die Hydrazoverbindung oxydiert, oder 2) durch Umkrystallisieren aus Nitrobenzol unter 5 bis 10 Minuten langem Kochen, wodurch die Hydrazoverbindung disproportioniert wird. Die erstere Methode ist vorzuziehen. Die Gesamtausbeute an Diamino-azobenzol beträgt 80% Rohprodukt oder 75% reine Substanz. Goldorange Nadeln vom Smp. 156°.



XII



XIII



XIV

m,m'-Dioxy-azobenzol (XIII) *und analoge Verbindungen.*

Diese in der älteren Literatur als m-Azophenol bezeichnete Substanz kann aus dem oben beschriebenen Diamino-azobenzol (III) durch Diazotieren und Verkochen mit Schwefelsäure gewonnen werden[1]). Die Ausbeute betrug aber beim Arbeiten nach Vorschrift in vielen Versuchen nur 20 bis 30% (Lit. 60%), da ein grosser Teil beim Verkochen verharzte; die Harze lassen sich allerdings durch Acetylierung und folgende Verseifung auch noch einigermassen aufarbeiten.

Es wurden dann zahlreiche weitere Verkochungsversuche auf Grund anderweitiger Literaturbeispiele[2]) ausgeführt, die in der Dissertation *M. Hinovker* (Basel 1934) beschrieben sind; sie lieferten ebenfalls teils Harze, teils 12—22% Ausbeute.

Bewährt hat sich hier nur eine Arbeitsweise nach *F. Henrich*[3]), wonach die verdünnte schwefelsaure Diazolösung langsam auf 50° erwärmt wird; sie gibt 38% Ausbeute an Dioxy-azobenzol.

Inzwischen sahen wir uns veranlasst, von dieser Darstellung ganz abzusehen und die Verkochung in einer früheren Reaktionsstufe vorzunehmen, d. h. m-Nitranilin zuerst durch die bekannte glatte Diazotierung und Verkochung in m-Nitrophenol überzuführen und letzteres zu reduzieren. Die Elektroreduktion des m-Nitrophenols wurde im *Elbs*'schen Laboratorium schon von *E. Klappert*[4]) ausgeführt, der die Ausbeute an „Azophenol" als

[1]) *K. Elbs* und *W. Kirsch*, J. pr. [2] 67, 266 (1903); weitere Lit. vgl. *Beilstein*, Bd. 16, 95.
[2]) D.R.P. 95 339 (1897) 167 211 (1905), 171 024 (1906).
[3]) B. 55, 3914 (1922). [4]) Z. El. Ch. 8, 791 (1902).

mittelmässig bezeichnet; nach unseren Versuchen beträgt sie nur 5 bis 10% und ist von starker Schmierenbildung begleitet.

Wir wiederholten nun die Reaktion zunächst mit Benzoyl-m-nitrophenol; dieses wird jedoch bei der Elektroreduktion rasch verseift, so dass man neben reichlich Benzoesäure dieselben Harze erhält wie aus Nitrophenol.

Im Gegensatz zur Elektroreduktion verläuft aber die chemische Reduktion mit Zinkstaub recht glatt; nur ist sie stark vom Lösungsmittel abhängig. Zinkstaub in wässrigem Alkali führt zu Schmieren, was auch *H. Goldschmidt* und *M. Eckardt*[1]) veranlasste, die Versuche in dieser Reihe aufzugeben. Hingegen konnten wir einen sehr günstigen Verlauf in alkalihaltigem Alkohol feststellen, wobei mit 60% Ausbeute das m,m'-Dioxy-azobenzol entsteht, welches nach einmaligem Umkrystallisieren bereits rein ist. Diese Darstellungsmethode ist daher der andern weit überlegen.

Die Schmelzpunkte des Diacetyl- und Dibenzoyl-derivates wurden gegenüber der Literatur wesentlich höher gefunden.

Auch das Dioxy-azoxybenzol (XII), welches bisher aus Diamino-azoxybenzol (I) durch Diazotieren und Verkochen dargestellt worden war[2]), lässt sich durch etwas mildere Reduktion von m-Nitro-phenol leicht gewinnen. Es wurde durch das schön krystallisierte Acetyl- und Benzoyl-derivat näher charakterisiert.

Das ziemlich empfindliche m,m'-Dioxy-hydrazobenzol (XIV) ist entweder durch längere Reduktionsdauer unter den obigen Versuchsbedingungen oder durch Kochen der reinen Dioxy-azoverbindung mit Zinkstaub und Wasser[3]) erhältlich.

Über die Leichtigkeit der Reduktion in der Dioxy-Reihe können wir in Ergänzung einiger Angaben von *Ebs* und *Kirsch* sagen: Nitrophenol wird durch Zinkstaub nur in ausgesprochen alkalischer Lösung in die „dimolekularen" Reduktionsprodukte übergeführt. Ist aber einmal die Azoxystufe erreicht, so kann die weitere Reduktion auch in neutraler Lösung durchgeführt werden.

Experimenteller Teil.

m,m'-Diamino-azoxybenzol (I).

Wir verwenden ein 20 cm hohes und 10 cm weites Becherglas, dessen Boden mit einem Nickeldrahtnetz bedeckt ist und an dessen innere Wand sich ein Zylinder aus Nickeldrahtnetz von 14,5×29 cm Fläche als Kathode anschmiegt. In das Becherglas bringt man eine 16 cm hohe und 7 cm weite Tonzelle, in der sich eine S-förmig gebogene Bleiplatte als Anode befindet. Die Anodenflüssigkeit besteht aus kaltgesättigter Sodalösung und zeigt namentlich bei längerer Elektrolyse starkes Schäumen. Daher legt man in die

[1]) Z. physikal. Ch. **56**, 413 (1906).

[2]) *Noelting* und *Federmann*, Ch. Ztg. **26**, 52 (1902); vgl. auch *E. Bamberger* und *M. Czerkis*, J. pr. [2] **68**, 474 (1904).

[3]) *K. Elbs* und *W. Kirsch*, J. pr. [2] **67**, 270 (1903); vgl. auch *R. N. Sen* und *R. Sadasivam*, Journ. Indian Chem. Soc. **9**, 406 (1932); C. **1932, II**, 3708.

Zelle über die Bleiplatte ein Drahtnetz, wodurch das Übersteigen verhindert wird; ausserdem wird die Tonzelle mit einem gelochten, genau passenden Uhrglas bedeckt, durch welches der Zuleitungsdraht führt.

Eine heisse Lösung von 40 g reinem m-Nitranilin vom Smp. 114° in 400 cm³ 96-proz. Alkohol wird mit einer Lösung von 4 g krystallisiertem Natriumacetat in 10 cm³ Wasser versetzt und in den Kathodenraum eingefüllt. Nun elektrolysiert man nach *Elbs* und *Kirsch*[1]) mit einer Stromdichte von 4 bis 6 Ampère (bei uns 4,7 Ampère) auf 1 dm² einseitiger Kathodenoberfläche. Bei unserer Apparatur wurden 22,5 Ampère bei einer Spannung von 72 Volt angewandt. Die Lösung erhält sich während der Reaktion von selbst im Sieden; der obere Rand des Becherglases wird daher mit nassen Tüchern gekühlt und der verdunstende Alkohol von Zeit zu Zeit ersetzt.

Da nach *Elbs* und *Kirsch* zur Erreichung der Azostufe (Eliminierung von 4 O aus 2 NO_2) 31 Ampèrestunden erforderlich sind, liessen wir zur Darstellung der Azoxyverbindung (Eliminierung von 3 O aus 2 NO_2) drei Viertel der Strommenge, d. h. 23,2 Ampèrestunden einwirken. Bei der oben angegebenen Stromstärke dauert also die Reduktion 63 Minuten. Dann unterbricht man den Strom und lässt die Lösung erkalten, worauf sich die Abscheidung der schön ausgebildeten Krystalle des m,m'-Diamino-azoxybenzols vervollständigt. Die Ausbeute beträgt 25 g oder 85% der Theorie. Das Rohprodukt schmilzt bei 147°, ist also nahezu rein. Durch Umkrystallisieren aus 600 cm³ Alkohol werden 20 g vom richtigen Smp. 150° sowie aus der Mutterlauge weitere 4 g gewonnen. Gelbe flache Nadeln oder Prismen, die oft zu Büscheln vereinigt sind. In heissem Wasser sind sie gut löslich, von den organischen Lösungsmitteln ist Alkohol am besten geeignet, doch lassen sich auch die andern gebräuchlichen Lösungsmittel ausser Petroläther gut zur Krystallisation verwenden.

Di-acetylderivat: hellgelbes Krystallpulver vom Smp. 254° (Formel VII).

Dibenzoylderivat: Die fein gepulverte Substanz wurde mit Benzoylchlorid und 10-proz. Natronlauge behandelt und das Produkt zweimal aus Anilin umkrystallisiert. Fast farblose bis gelbliche Blättchen vom scharfen Smp. 247° (Formel VIII).

4,205 mg Subst. gaben 11,095 mg CO_2 und 1,735 mg H_2O
4,705 mg Subst. gaben 0,5498 cm³ N_2 (13°, 709 mm)

$C_{26}H_{20}O_3N_4$	Ber. C 71,56	H 4,58	N 12,84%
	Gef. „ 71,96	„ 4,61	„ 13,01%

Umlagerung von Diamino-azoxy-benzol in Oxy-diamino-azobenzol (II).

5 g reines Diamino-azoxy-benzol werden fein gepulvert und bei 110° getrocknet. Nach Erkalten trägt man sie langsam in eine Schale mit 50 g konz. Schwefelsäure ein, wobei sich unter Selbst-

[1]) J. pr. [2] 67, 265 (1903).

erwärmung auf 50 bis 80° eine gelbe Lösung bildet. Diese wird zwei bis vier Stunden auf 110° geheizt, bis die gelbe Farbe in Rotorange übergegangen ist. Nach Erkalten giesst man in 250 cm^3 Wasser und neutralisiert unter Rühren mit 10-proz. Natronlauge. Dabei scheidet sich ein rotbrauner krystallinischer Niederschlag ab, der nach dem Absaugen in etwa 100 cm^3 Wasser suspendiert und mit der eben notwendigen Menge 5-proz. Natronlauge in Lösung gebracht wird; bei Zusatz von verdünnter Essigsäure unter Rühren scheidet er sich wieder ab.

Diese Substanz ist nicht einheitlich, sondern enthält wahrscheinlich zwei Isomere. Die Hauptmenge löst sich in heissem Benzol, während ein anderer Teil als dunkelbraunes Pulver vom Smp. 182° zurückbleibt.

400 cm^3 der Benzollösung gaben nach Eindampfen auf 5 cm^3 1 g rotbraune Nädelchen oder Prismen, die in Büscheln krystallisieren. Sie sind in den üblichen Lösungsmitteln löslich und schmelzen scharf bei 193°; bei 205° tritt Zersetzung ein.

4,160 mg Subst. gaben 9,710 mg CO_2 und 1,920 mg H_2O
4,155 mg Subst. gaben 0,9285 cm^3 N_2 (16°, 707 mm)

$C_{12}H_{12}ON_4$ Ber. C 63,16 H 5,26 N 24,58%
Gef. „ 63,66 „ 5,16 „ 24,55%

Die Substanz lässt sich erwartungsgemäss acetylieren und benzoylieren. Nach *Schotten-Baumann* entsteht ein Tri-benzoylderivat (IX) in hellgelben Blättchen, die nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Anilin bei 289° schmelzen.

3,562 mg Subst. gaben 0,328 cm^3 N_2 (15,7°, 740 mm)
3,707 mg Subst. gaben 0,342 cm^3 N_2 (15,4°, 739 mm)

$C_{33}H_{24}O_4N_4$ Ber. N 10,37 Gef. N 10,60; 10,62%

Das Tri-acetylderivat besteht aus gelben Blättchen vom Smp. 214°.

m,m'-Diamino-azobenzol (III).

Die Elektroreduktion wird in der oben beschriebenen Weise durchgeführt, bis statt der für die Erreichung der Azostufe erforderlichen 31 Ampèrestunden deren 34 verbraucht sind (Berechnung von *Elbs*). Die zunächst abgeschiedenen Krystalle von Diamino-azoxy-benzol gehen hierbei in etwa 15 Minuten wieder in Lösung.

In unserer Apparatur trat 84 Minuten nach Beginn des Versuches, d. h. nach Verbrauch von 31 Ampèrestunden an der Anode eine Wasserstoffentwicklung auf. Zur Sicherheit — d. h. zur Vermeidung der Anwesenheit von Azoxykörper — wurden dann noch die erwähnten 10% Stromüberschuss durchgeleitet und hierauf der Versuch unterbrochen.

Die Kathodenflüssigkeit wird filtriert, wobei schwerlösliches Diamino-hydrazo-benzol auf dem Filter bleibt; letzteres wird mit der an der Anode haftenden gleichen Substanz vereinigt.

Aus dem erkaltenden Filtrat krystallisiert das Diamino-azobenzol; ein Rest kann durch Fällung mit Wasser in weniger reiner

Form erhalten werden. Diese Substanz ist also gegenüber der Azoxy- und Hydrazo-verbindung durch bessere Löslichkeit ausgezeichnet. Die Gesamtausbeute (Azo- und Hydrazokörper) schwankt zwischen 75 und 80% der Theorie.

Das rohe Diamino-azobenzol schmilzt meist bei 136°. Durch Umkrystallisation aus Alkohol und Wasser steigt der Schmelzpunkt nur auf 139°, aus Benzol auf 152°. Der höchste Smp. 156° wird erreicht, indem man aus kochendem Xylol unter Zusatz von etwas Bleidioxyd umkrystallisiert (Oxydation der beigemengten Hydrazoverbindung). Man kann auch aus Nitrobenzol unter 10 Minuten langem Kochen (Disproportionierung des Hydrazokörpers) und dann zweimal aus Benzol umkrystallisieren. Bei der oben beschriebenen Arbeitsweise ist aber diese Reinigung oft nicht nötig.

Das Diamino-azobenzol ist in Wasser schwer löslich, krystallisiert aber gut daraus. In Petroläther und Äther ist es fast unlöslich; die andern gebräuchlichen Lösungsmittel lösen in der Wärme gut bis sehr gut. 100 cm³ heisses Benzol lösen etwa 2,5 g, Toluol und Xylol erheblich mehr. Die Substanz krystallisiert in goldorangen Nadeln.

Aus der alkoholischen Lösung fällt Salzsäure hellbraune seidenglänzende Blättchen, Schwefelsäure ein feines gelbes Krystallpulver.

Das mit Benzoylchlorid und Alkali erhältliche Dibenzoylderivat zeigt nach Krystallisieren aus Nitrobenzol den Smp. 286° (Lit.: 285°). Das Di-acetylderivat wird schon aus einem Rohprodukt der Base durch Essigsäure-anhydrid mit dem richtigen Smp. 272° (aus Anilin) erhalten. Es ist in alkoholischer Lösung mit Alkali oder Säure verseifbar: 1 g wird mit 25 cm³ Alkohol und 1,5 cm³ rauchender Salzsäure einige Stunden gekocht, wobei sich das Chlorhydrat der freien Base bildet.

m,m'-Diamino-hydrazobenzol (IV).

Wie erwähnt, wird diese Substanz als Nebenprodukt bei der Darstellung des Diamino-azobenzols erhalten. Die Reduktion kann aber entsprechend den Angaben von *Elbs*[1]) weitergeführt werden, so dass nur Diamino-hydrazobenzol entsteht. Hierzu sind $^5/_4$ der für die Azostufe benötigten Strommenge erforderlich, was bei unserer Apparatur einer Versuchsdauer von 105 Minuten entspricht. Zur Sicherheit werden 10% Überschuss an Strom (Dauer also 115 Minuten) durchgeleitet und gegen Ende mit Wasser gekühlt. Die vorher tiefrote Kathodenflüssigkeit wird während des Versuches fast farblos und scheidet die schwerlösliche Hydrazoverbindung in reichlicher Menge als gelbliches sandiges Krystallpulver ab. Nach Erkalten wird abgesaugt und bis zur Neutralität mit Wasser, dann noch mit Alkohol und Petroläther gewaschen. Die Ausbeute beträgt aus 40 g Nitranilin 32 g oder 90% der Theorie.

Das Diamino-hydrazobenzol ist in Benzol, Chloroform, Alkohol und Äther sehr schwerlöslich. Gut löst es sich in Aceton oder heissem

[1]) *K. Elbs* und *O. Kopp*, El. Ch. 5, 110 (1898); „Übungsbeispiele" S. 107 (1911).

Xylol, sehr gut in Anilin, Amylalkohol, Essigester, Pyridin und Nitrobenzol. Am besten wird es aus Xylol umkrystallisiert und als farbloses Krystallpulver vom Smp. 169° (Lit.: 153°) erhalten, das an der Luft etwas gelblich wird, aber in trockenem Zustande gut aufzubewahren ist.

3,273 mg Subst. gaben 8,061 mg CO_2 und 1,928 mg H_2O
2,424 mg Subst. gaben 0,543 cm³ N_2 (16°, 748 mm)

$C_{12}H_{14}N_4$	Ber. C 67,29	H 6,54	N 26,17%
	Gef. „ 67,17	„ 6,59	„ 26,04%

Disproportionierung. a) Ohne Lösungsmittel: 1 g Substanz wurde im Reagensglas im Ölbad auf 240° erwärmt, wobei die zunächst gelbe Schmelze dunkelbraun wurde. Nach Erkalten kochte man mit Benzol aus, worauf die charakteristischen Nadeln des Diamino-azobenzols auskrystallisierten. Das gleichzeitig gebildete Phenylendiamin verharzt.

b) In Lösung: Beim Kochen mit Nitrobenzol oder Trichlor-benzol trat in 5 bis 10 Minuten dieselbe Disproportionierung in glatterer Weise ein. Die gelbe Lösung wurde rot; das beim Erkalten krystallisierende Diamino-azobenzol wurde durch die Mischprobe identifiziert.

Direkte Oxydation. Die Beständigkeit des Hydrazokörpers unter gewöhnlichen Bedingungen beruht hauptsächlich auf seiner Schwerlöslichkeit. Löst man jedoch in kochendem Xylol und setzt etwas Bleidioxyd zu, so tritt glatte und rasche Oxydation ein. Man erwärmt einige Minuten, bis die gelbe Lösung orange geworden ist und ihre Farbe nicht mehr verändert; beim Erkalten krystallisiert der Azokörper mit dem richtigen Smp. 156°. Diese Behandlung ist auch zur Reinigung hydrazohaltiger Präparate von Diamino-azobenzol empfehlenswert. Der Versuch gelingt auch mit gelbem Quecksilberoxyd, doch liegt dann der Schmelzpunkt etwas niedriger (152°).

Hydroperoxyd wurde in verschiedenen Lösungsmittelgemischen versucht, gab aber nur Harz. Besser gelingt die Einwirkung von Natriumhypobromit auf die Suspension des Hydrazokörpers, doch ist das Arbeiten in Suspension nicht so günstig wie die Verwendung von Bleidioxyd in Xylol.

Verhalten gegen Salzsäure. Wenn man Diamino-hydrazo-benzol in mässig warmer 10-proz. Salzsäure schnell auflöst, so erhält man bei raschem Kühlen graubraune Blättchen des normalen Chlorhydrates. Beim Stehen an der Luft nehmen sie das Aussehen des Diamino-azobenzol-chlorhydrates an und geben hierauf beim Lösen in Alkohol, Zusatz von Natronlauge und Fällen mit Wasser Diamino-azobenzol.

Kocht man aber einige Minuten mit 10-proz. Salzsäure oder gibt man zur alkoholischen Suspension konz. Salzsäure bis zur Lösung und kocht auf, so krystallisieren beim Erkalten langsam farblose sternförmig gruppierte Nädelchen des entsprechenden „Benzidin-chlorhydrates". Durch Lösen in Wasser und Zusatz von Natronlauge erhält man das 2,4,2',4'-Tetra amino-diphenyl (V), das durch

die Mischprobe mit einem nach *Elbs* und *Wohlfahrt*[1]) dargestellten Produkt identifiziert wurde. Kocht man das Chlorhydrat (oder die freie Base) drei Minuten mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat, giesst in Wasser und stumpft mit Ammoniak ab, so krystallisiert das entsprechende Tetra-acetylderivat (VI).

Verhalten gegen Schwefelsäure. 2 g Diamino-hydrazobenzol werden in 30 cm³ gekühlte konz. Schwefelsäure unter Umrühren nach und nach eingetragen. Dann wird die gelbe Lösung auf 115—120° erhitzt, wobei sie oliv wird. Nach Erkalten wird in 150 cm³ Wasser gegossen, die nunmehr rote Lösung mit Natronlauge alkalisch gemacht und über Nacht stehen gelassen. Es krystallisieren 1 g gelbliche Nädelchen, die sich vom reichlich ausgefallenen Natriumsulfat mechanisch trennen lassen. Sie zeigen nach Krystallisation aus Benzol den Smp. 158—160° und geben mit Diamino-azobenzol (156°) eine Depression. Bei weiterem Umkrystallisieren steigt der Schmelzpunkt auf 164°. Die Substanz wurde mit dem vorher erwähnten 2,4,2',4'-Tetra-amino-diphenyl (V) durch die Mischprobe identifiziert; auch die Tetra-acetylderivate waren identisch.

Das Benzoyl-derivat, welches aus dem Tetra-amino-diphenyl mit Benzoylchlorid und Natronlauge erhalten und aus verdünnter Essigsäure umkrystallisiert wird, bildet ein farbloses Pulver vom Smp. 279°.

Benzoylierung des Diamino-hydrabenzols. Da in Pyridinlösung rasche Oxydation eintritt, wurde die Benzoylierung in 10-proz. Natronlauge vorgenommen und nach Erkalten mit Wasser verdünnt, wobei das zunächst abgeschiedene Harz fest wurde. Nach Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol zeigte die Substanz den Smp. 198°. Die Analyse stimmt einigermassen auf ein Tribenzoylderivat (X).

4,605 mg Subst. gaben 12,510 mg CO_2 und 2,005 mg H_2O
4,040 mg Subst. gaben 10,995 mg CO_2 und 1,835 mg H_2O
4,195 mg Subst. gaben 0,3852 cm³ N_2 (12°, 715 mm)
4,200 mg Subst. gaben 0,4165 cm³ N_2 (13°, 714 mm)

$C_{33}H_{26}O_3N_4$	Ber. C 75,28	H 4,94	N 10,65%
	Gef. „ 74,09; 74,23	„ 4,87; 5,08	„ 10,35; 11,12%

Hierzu ist zu bemerken, dass nach *H. Meyer*[2]) die Benzoylierung schon beim gewöhnlichen Hydrazobenzol eine sehr heikle Reaktion ist. Immerhin konnten *Biehringer* und *Busch*[3]) sowie *Freundler*[4]) eine bis zwei Benzoylgruppen einführen.

Acetylierung des Diamino-hydrazobenzols. 5 g Diamino-hydrazobenzol werden in 30 cm³ Essigsäure-anhydrid eingetragen, wobei unter Selbsterwärmung auf 80° Lösung eintritt. Man kocht unter Zusatz von wenig Natriumacetat 15 Minuten am Rückflusskühler. Beim Erkalten erstarrt alles zu einer gelben Masse,

---

[1]) J. pr. [2] **66**, 561—563 (1902).
[2]) Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen, 5. Aufl., S. 603 (1931).
[3]) B. **36**, 139 (1903).
[4]) C. r. **134**, 1510 (1902); **136**, 1553 (1903); Bl. [3] **29**, 825 (1903).

die mit wenig Eiswasser über Nacht stehen gelassen und dann mit mehr Wasser versetzt wird, wobei die zunächst milchige Flüssigkeit ein gelbes Harz abscheidet. Aus der abdekantierten Mutterlauge kann durch Kochsalz ein weiterer Anteil gefällt werden. Das Harz wird auf dem Wasserbad getrocknet, nach Erkalten pulverisiert und in warmem Xylol gelöst. Bei längerem Stehen scheiden sich gelbe feine Nädelchen ab, die nach Waschen mit trockenem Petroläther den Smp. 90° zeigen. Nach der Analyse liegt das Tetra-acetylderivat (XI) des Diamino-hydrazobenzols vor.

4,170 mg Subst. gaben 9,670 mg CO_2 und 2,235 mg H_2O
2,406 mg Subst. gaben 0,296 cm³ N_2 (19°, 754 mm)

$C_{20}H_{22}O_4N_4$	Ber. C 62,83	H 5,76	N 14,66%
	Gef. „ 63,25	„ 5,99	„ 14,27%

Die Verseifung mit verdünnter alkoholischer Natronlauge spaltet unter milden Bedingungen nur die zwei Acetylreste der Mittelgruppe ab, indem sich diese zugleich zur Azogruppe oxydiert. Nach fünf Minuten langem Kochen und längerem Stehen erhält man ein hellgelbes Pulver vom Smp. 270°, das aus Di-acetamino-azobenzol besteht. Durch Umkrystallisieren aus Nitrobenzol wird es rein vom Smp. 272° erhalten (Mischprobe). Bei mehrstündiger Verseifung bilden sich auch die orangen Nädelchen des freien Diamino-azobenzols.

Verseifung mit Salzsäure unter Benzidin-Umlagerung. Das Tetra-acetylderivat wird in Alkohol gelöst und mit wenig konz. Salzsäure versetzt. Nach 90 Minuten Kochen am Rückflusskühler scheiden sich reichlich weisse Nädelchen ab, die nach Erkalten abgesaugt werden. Es liegt das Chlorhydrat des 2,4,2',4'-Tetra-aminodiphenyls (V) vor, aus dessen wässriger Lösung die freie Base mit Natronlauge gefällt und durch den Smp. 164° und die Mischprobe identifiziert wurde.

m,m'-Dioxy-azoxy-benzol (XII).

Über diese Verbindung existiert eine kurze Notiz[1]), dass *Noelting* und *Federmann* sie aus Diamino-azoxybenzol durch Diazotieren und Verkochen erhalten haben, Smp. 183°. Später haben sie *E. Bamberger* und *M. Czerkis*[2]) unter den Produkten der Oxydation von m-Aminophenol mit Sulfo-monopersäure in kleiner Menge aufgefunden sowie durch Reduktion von m-Nitrophenetol und folgende Verseifung mit Aluminiumchlorid dargestellt.

Bei der Wiederholung des Versuches von *Noelting* und *Federmann* erhielten wir nur 20% Rohausbeute. Besser gelingt die Darstellung durch gemässigte chemische Reduktion von m-Nitrophenol.

10 g m-Nitrophenol werden in 50 cm³ Wasser und 50 cm³ Alkohol auf dem Wasserbad gelöst und portionsweise abwechselnd mit einer Mischung von 20 cm³ 30-proz. Natronlauge und derselben Menge 30-proz. Kalilauge sowie 20 g Zinkstaub unter öfterem Umschütteln versetzt. Man kocht 15 Minuten, bis die Lösung tiefrot wird, und säuert sie unter Kühlung (nicht über 20°!) mit halbkonzentrierter Salzsäure an. Ueber Nacht scheiden sich 5 g (65% der Theorie) dunkles Krystallpulver aus, das nach einmaligem Umkrystallisieren aus Xylol den richtigen Smp. 183° zeigt. Es besteht aus braunen,

[1]) Sitzungsber. der Industriellen Ges. Mülhausen; Ch. Z. 26, 52 (1902).
[2]) J. pr. [2] 68, 475 (1904).

in Büscheln vereinigten flachen Nadeln, die in Wasser und Benzol schwer, in Alkohol und Xylol gut löslich sind.

3,935 mg Subst. gaben 0,4410 cm³ N_2 (13°, 719 mm)
$C_{12}H_{10}O_3N_2$ Ber. N 12,17 Gef. N 12,65%

Das Benzoyl-derivat wird mit Benzoylchlorid und Natronlauge erhalten und krystallisiert aus Eisessig in dünnen flachen Nadeln vom Smp. 175°.

4,591 mg Subst. gaben 0,266 cm³ N_2 (19,5°, 748 mm)
$C_{26}H_{18}O_5N_2$ Ber. N 6,39 Gef. N 6,65%

Das Acetyl-derivat entsteht bei fünf Minuten langem Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Es wird aus 50-proz. Alkohol bei vorsichtigem Erkalten in gelblichen rhombischen Blättchen vom Smp. 102° erhalten.

4,115 mg Subst. gaben 0,3312 cm³ N_2 (12°, 721 mm).
$C_{16}H_{14}O_5N_2$ Ber. N 8,92 Gef. N 9,14%

m,m'-Dioxy-azobenzol (XIII).

a) Durch Reduktion von m-Nitrophenol. Zu einer unter Rückfluss siedenden Lösung von 20 g m-Nitrophenol in 140 cm³ 96-proz. Alkohol werden innerhalb 10 bis 15 Minuten portionsweise und abwechselnd 40 g Zinkstaub und eine Mischung von 40 cm³ 30-proz. Natronlauge und der gleichen Menge 30-proz. Kalilauge unter Umschütteln zugegeben. Die Farbe der Lösung geht während des Versuches über Kirschrot in Hellbraun über. Man kocht eine Stunde, vom Beginn der Zusätze an gerechnet, und filtriert heiss.

Da infolge Ueberreduktion nennenswerte Mengen Hydrazoverbindung entstanden sind, saugt man während des Erkaltens 1½ Stunden lang Luft durch die Lösung. Hierauf versetzt man mit 140 cm³ halbkonz. Salzsäure, wobei die Temperatur durch Kühlung unterhalb 15° gehalten wird. Beim Rühren und Reiben mit dem Glasstab beginnt die Krystallisation; sie wird durch Verdünnen auf einen Liter vervollständigt. Nach Stehen über Nacht wird der graugelbe Niederschlag abgesaugt. Er besteht aus fast reinem Dioxy-azobenzol in einer Ausbeute von 9 bis 9,5 g entsprechend 60—63% der Theorie. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol-Wasser liegt der Schmelzpunkt bei 205°.

b) Aus m,m'-Diamino-azobenzol. 10 g Diaminoazobenzol werden fein zerrieben und in 300 cm³ 10-proz. Schwefelsäure suspendiert und mit einer Lösung von 7 g Natriumnitrit unterhalb 3° diazotiert. Nach 15 Minuten langem Rühren ist eine klare orange Diazolösung entstanden, die filtriert und mit Eiswasser auf 1 Liter aufgefüllt wird.

Schon bei 5° setzt eine langsame Gasentwicklung ein. Nachdem die Lösung Zimmertemperatur angenommen hat, lässt man durch vorsichtige Erwärmung im langsam angeheizten Wasserbad die Temperatur in 3 Stunden auf 50° steigen, wobei man häufig umschüttelt. Dann lässt man über Nacht erkalten, wobei sich 8 g Rohprodukt

abscheiden, die nach Umkrystallisieren aus Xylol 3,6 g reines Dioxyazobenzol vom Smp. 207° geben (38% der Theorie). Sternförmig gruppierte gelbe Nädelchen.

Die Substanz ist leichtlöslich in Alkohol, Aether, Aceton, Essigester und Amylalkohol, sehr schwerlöslich in Petroläther, Chloroform, Benzol und Wasser, gut krystallisierbar aus Toluol, Xylol oder Alkohol; in letzterem Falle werden unter Zusatz von Wasser leichte, metallisch glänzende, gelbe Blättchen erhalten. Soda löst mit gelber, Natronlauge mit roter Farbe. Das Natriumsalz krystallisiert in glänzenden gelben Blättchen.

Das Di-benzoylderivat krystallisiert aus wässrigem Alkohol als gelbes Pulver vom Smp. 180° (Lit.: 129°).

4,560 mg Subst. gaben 0,2872 cm³ N_2 (12°, 709 mm)
$C_{26}H_{18}O_4N_2$ Ber. N 6,63 Gef. N 7,03%

Das Di-acetylderivat hat den Smp. 144° (*Elbs* und *Kirsch:* 137°).

Über ortho-Disazo- und o,o'-Trisazo-farbstoffe

In früheren Mitteilungen[1]) haben *P. Ruggli* und *A. Courtin* drei Wege beschrieben, welche zur Darstellung von o-Disazo-verbindungen führen: 1. die Diazotierung von o-Amino-azofarbstoffen und folgende Kupplung mit Phenolen; 2. die Bisulfit-Phenylhydrazin-Methode nach *H. Bucherer* und 3. die Einwirkung von Nitrosobenzol auf gewisse o-Amino-azofarbstoffe. Auxochromhaltige Farbstoffe entstehen nach Methode 1 und 2, auxochromlose Verbindungen nach Methode 2 und 3.

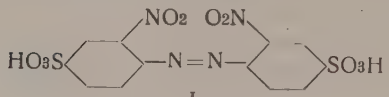
In Fortsetzung dieser Arbeiten haben wir nun nach Ausgangsmaterialien gesucht, deren Bearbeitung einen Schritt weiter, nämlich zur Darstellung von o,o'-Trisazo-farbstoffen führen kann, und berichten im folgenden über die Ergebnisse.

---

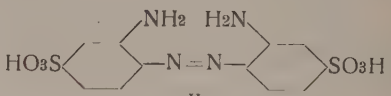
[1]) Helv. 15, 75, 108 (1932).

I. Umsetzungen mit o,o'-Diamino-azofarbstoffen.

Th. Zincke und *A. Kuchenbecker*[1]) haben vor 30 Jahren durch Reduktion von o,o'-Dinitro-azobenzol-p,p'disulfosäure (I) die o,o'-Diamino-azobenzol-p,p'-disulfosäure (II) dargestellt. Diese besteht, als Natriumsalz isoliert, aus hellbraunen Nädelchen, die Wolle scharlachrot färben.

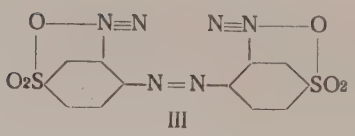


I

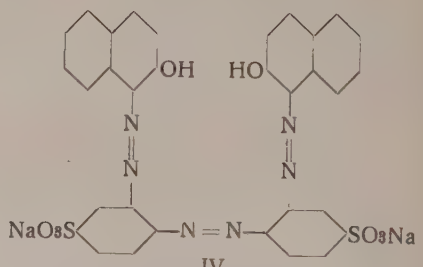


II

Wenn es möglich war, beide zur Azogruppe orthoständigen Aminogruppen zu diazotieren und zu kuppeln, müsste in diesem Fall ein o,o'-Trisazo-farbstoff des Typus IV entstehen. Die genannten Autoren haben durch Einwirkung von Aethylnitrit eine sehr beständige Bis-diazoverbindung erhalten, deren Analyse auf Formel III (mit 2 H_2O) stimmt. Mit alkalischem β-Naphtol erhielten sie daraus eine rotviolette, durch Säure fällbare Azoverbindung, welche bisher nicht untersucht oder formuliert wurde. Wir haben daher die Frage geprüft, ob hier tatsächlich ein o,o'-Trisazo-farbstoff der Formel IV vorliegen kann.



III



IV

Nachdem wir festgestellt hatten, dass die Kupplung langsam verläuft, musste zunächst die Beständigkeit der Bis-diazoverbindung in alkalischer Lösung geprüft werden, um einen Eindruck zu gewinnen, ob man hier reine Farbstoffe erwarten kann. Alkalische Reaktion ist erforderlich, da die Diazoverbindung sonst in Wasser oder Alkohol unlöslich ist. Die eiskalt bereitete rote, schwach alkalische Lösung zeigt, langsam erwärmt, bei 8° die ersten Gasbläschen; bei 50° wird die Gasentwicklung lebhaft, indem sich ein gelbbrauner Niederschlag abscheidet. Die Beständigkeit in der Kälte erscheint also genügend.

Auf Zusatz von zwei Mol β-Naphtol trat erst im Laufe von 15 Minuten eine tief braunrote Färbung auf, die sich aber bei Versuchen zur Isolierung des festen Farbstoffs als sehr empfindlich

[1]) **A. 330, 19 (1904).**

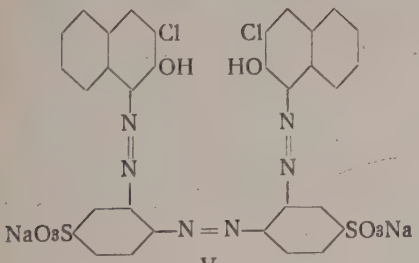
erwies. Mit Säuren wird ein fast schwarzes Pulver gefällt, das nunmehr in Alkalien nahezu unlöslich, also bereits verändert ist. Auch in Wasser ist es nur schwer mit rotvioletter Farbe, in Alkohol teilweise mit roter Farbe löslich.

Da o-Disazo-farbstoffe nach unseren früheren Feststellungen meist säureempfindlich sind, wurde eine frische Kupplungslösung noch alkalisch mit Kochsalz ausgesalzen. In dieser Form abgesaugt, ist der Farbstoff zunächst bordeaux und wird dann beim Trocknen an der Luft blauer. (Eine ähnliche Umwandlung haben wir früher bei einem peri-Disazo-farbstoff gefunden und eine Umwandlung in ein Chinonhydrazon in Betracht gezogen[1]). In trocknem Zustand war der Farbstoff in Wasser wieder besser löslich geworden, und zwar jetzt mit b l a u e r Farbe. Er gab aber keine blauen Ausfärbungen, sondern färbte Wolle violettbraun, Baumwolle gar nicht, tannierte Baumwolle hellgrau. Auch gegen Säuren und Akalien ist der Farbstoff empfindlich. Die Alkaliempfindlichkeit wurde an einem später zu besprechenden Beispiel in einer andern Reihe genauer untersucht.

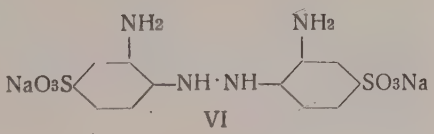
Eine frisch bereitete, nicht gefällte Kupplungslösung gab alkalisch keine Färbungen, beim langsamen Ansäuern wurde Wolle braun, Baumwolle schmutzig-grauviolett angefärbt.

Die Zersetzung des Farbstoffs mit Säure wurde wiederholt an einem mit Kochsalz gefällten Präparat geprüft. Sie verlief unter Gasentwicklung.

Um bei diesem leicht veränderlichen Farbstoff wenigstens zu prüfen, ob überhaupt eine (einfache oder doppelte) Kupplung eingetreten ist, wurde die Kupplung mit einem analytisch leichter erfassbaren Chlornaphtol, und zwar mit 3-Chlor-2-naphtol wiederholt. Diesmal trat die Kupplung noch etwas langsamer ein und gab nach 15 Minuten einen tief braunroten Farbstoff, der durch Säuren oder Salze fällbar war. Aus analytischen Gründen wurde er nach längerem Stehen — zur Vervollständigung der Kupplung — mit verdünnter Salpetersäure gefällt; er gab bei der Analyse auf 2 Atome Schwefel 1,8 Atome Chlor, was annähernd dem von Formel V geforderten



V



VI

Werte 2 S : 2 Cl entspricht. Es ist demnach tatsächlich eine (annähernd) doppelte Kupplung eingetreten, doch bietet der Farbstoff

[1]) *P. Ruggli* und *A. Courtin*, Helv. 15, 113 (1932).

bei seinen ungünstigen Löslichkeitsverhältnissen und seiner Veränderlichkeit so wenig Gewähr für Reinheit, dass er sich nicht zur näheren Untersuchung eignet.

Einen wesentlich besseren Eindruck machen die Farbstoffe, welche aus der entsprechenden „o,o'-Diamino-hydrazobenzol-p,p'-disulfosäure" gewonnen werden, welche *Zincke* und *Kuchenbecker* durch Reduktion der Dinitroverbindung mit Zinkstaub und heisser Ammoniumchloridlösung[1]) erhalten und nach VI (mit 2 H_2O) formuliert haben. Wir erhielten die von den genannten Autoren beschriebene Substanz in wesentlich besserer Ausbeute, obwohl ein Teil unter Abspaltung von Ammoniak und Bildung von Hydrazobenzol-disulfosäure verloren geht. Das Natriumsalz wurde als graues, ähnlich wie Zinkstaub aussehendes Pulver erhalten, das an der Luft vollkommen beständig war, aber zunächst nicht umkrystallisiert, sondern nur aus wässriger Lösung mit Salzsäure ausgefällt werden konnte; das Kaliumsalz erhielten wir violettgrau.

Bei der Darstellung treten merkwürdige Farberscheinungen auf: Bei einem Ansatz mit 10 g Dinitrokörper wurde die Lösung nach allmählichem Zusatz der gesamten Zinkstaubmenge hellgelb (nach *Z.* und *K.* farblos). Nach Abfiltrieren des überschüssigen Zinkstaubes haben *Z.* und *K.* im Kolben eingedampft, um eine Oxydation durch die Luft zu verhüten. Wir nahmen das Eindampfen in offener Schale vor, da uns eine Oxydation zum Azokörper erwünscht gewesen wäre; doch trat diese nicht ein, die Erscheinungen sind vielmehr in beiden Fällen die gleichen. Die hellgelbe Lösung wird bald rot und nach Eindampfen auf 40 cm^3 rein grün. Beim Verdünnen mit Wasser schlägt die Farbe wieder nach Rot um, sodass also die letztere Erscheinung reversibel ist.

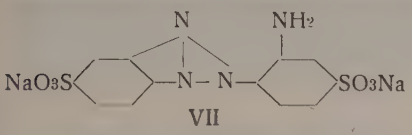
Die heisse grüne Lösung wird durch 20 cm^3 konz. Salzsäure dunkelblau und scheidet nach Erkalten das erwähnte graue Pulver aus, das nach der von *Z.* und *K.* angegebenen Analyse trotz der stark sauren Lösung ein Natriumsalz mit freien Aminogruppen ist. Die Autoren geben an: „Meist ist es grün, blau oder violett gefärbt, die Farbe lässt sich durch Kochen mit Tierkohle nicht entfernen. Die Ausbeute ist umso geringer, je intensiver die Färbung ist. Farbloses, sich an der Luft schnell dunkelblau färbendes Pulver". Die Autoren erwähnen ferner, dass sich die Säure aus dem Natriumsalz nicht darstellen lies.

Die Tatsache, dass wir aus dieser „Hydrazoverbindung" weder durch Luft noch durch Oxydationsmittel die entsprechende Azoverbindung erhalten konnten, veranlasste uns, an der Konstitution zu zweifeln. Die Substanz lässt sich z. B. mit salpetriger Säure glatt diazotieren und dann kuppeln, wobei schöne Farbstoffe entstehen, die mit den aus dem oben beschriebenen Azokörper erhaltenen nicht identisch sind. Der Zweifel schien umso mehr berechtigt, als bei der Reduktion von o-Nitro-azokörpern unter Ringschluss leicht Triazole entstehen können, wobei sich in gewissen Fällen „Azimidoxyde" isolieren lassen[2]).

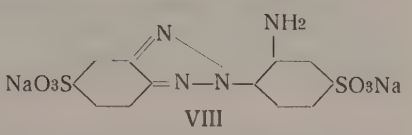
[1]) A. **330**, 22 (1904).

[2]) *Th. Zincke*, B. 18, 3132, 3138, 3139, 3142 (1880); *Elbs* und *Keiper*, J. pr. [2] 67; 581 (1903); *E. Bamberger* und *R. Hübner*, B. **36**, 3822, 3826 (1903); *E. Grandmougin*, B. **39**, 3929, 3931 (1906); **40**, 4205 (1907); J. pr. [2] 76, 134 (1907); Ch. Z. **36**, 1167 (1912); *M. P. Schmidt* und *A. Hagenböcker*, B. **54**, 2191, 2201 (1921).

Wir sind also der Meinung, dass der „Hydrazokörper“ ein Disulfosalz des o-Amino-phenyl-benzo-triazols VII bzw. VIII ist.



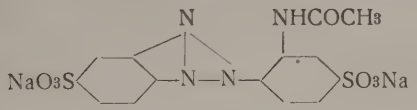
VII



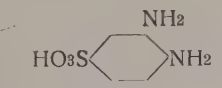
VIII

Dieses unterscheidet sich von der Hydrazoverbindung (VI) in der Summenformel nur durch ein Minus von 4 Wasserstoffatomen; wesentlicher ist aber das Vorliegen von nur einer Aminogruppe. Obwohl der Farbstoff, den wir durch Diazotierung (hellbraune Diazolösung) und Kupplung mit 6-Brom-2-naphtol erhielten, nicht analysenrein war, geht doch aus der Brombestimmung hervor, dass nur einmalige Kupplung eingetreten ist. (Der Farbstoff färbt Wolle in saurem Bad ziegelrot, ist aber nicht substantiv gegen Baumwolle.) Auch das Acetylierungsprodukt der ursprünglichen Substanz stimmt auf den Eintritt einer Acetylgruppe nach Formel IX.

IX



X



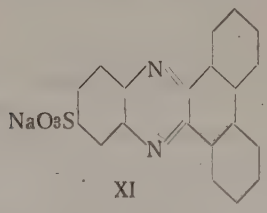
Dass bei andern Derivaten Unstimmigkeiten gefunden wurden, liess sich nach Abschluss der Versuche dahin aufklären, dass die graue Substanz aus zwei Komponenten besteht. Diese liessen sich nach vielen Versuchen durch einen kleinen Kunstgriff trennen und ergaben nach wiederholtem Krystallisieren 1) als Hauptprodukt das nunmehr hellgraue Triazol (VII bzw. VIII), das nochmals analysiert wurde, und 2) in 20% Ausbeute eine bald heller, bald dunkler blau gefärbte Substanz, die sich durch Analyse und Eigenschaften als die bereits bekannte, an der Luft leicht blau werdende o-Phenylen-diamin-p-sulfosäure X erwies. Diese lässt sich auch durch stark saure Reduktion[1]) der Dinitroverbindung (I) gewinnen und ist auch von *Nietzki* und *Lerch*[2]) durch Reduktion von Nitro-sulfanilsäure und von *Post* und *Hardtung*[3]) durch Sulfonierung von o-Phenylen-diamin erhalten worden.

Es ist nicht zu befürchten, dass durch diese Substanz die Azofarbstoffe aus der Aminophenyl-benzo-triazol-disulfosäure verunreinigt würden, da die o-Phenylendiamin-sulfosäure schon mit salpetriger Säure in Benzo-triazol-sulfosäure übergeht, die nicht mehr kuppelt und infolge ihrer Leichtlöslichkeit in den Mutterlaugen zurückbleibt.

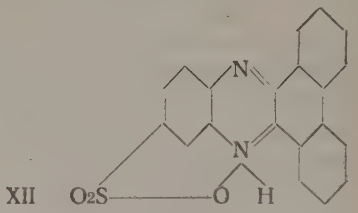
Die Konstitution der bisher wenig untersuchten Phenylen-diamin-sulfosäure wurde an den beiden auf verschiedenem Wege hergestellten Präparaten auch durch Kondensation mit Phenanthrenchinon bewiesen. Das gut krystallisierte Natriumsalz der

[1]) *Zincke* und *Kuchenbecker*, A. **330**, 23, 24 (1904).
[2]) B. **21**, 3220 (1880). [3]) A. **205**, 100 (1880).

entstehenden Phenanthrazin-sulfosäure (XI) ist hellgelb bis nahezu farblos, ähnlich dem sulfofreien Phenanthrazin. Die freie Phenanthrazin-sulfosäure bildet hingegen beim Erkalten ihrer Lösung eine typische steife Gallerte von oranger Farbe, welch letztere ohne Zweifel auf innere Salzbildung im Sinne der Formel XII zurückzuführen ist.



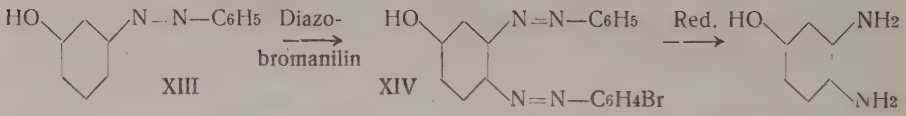
XI



XII

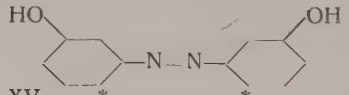
II. Das Verhalten von m,m'-Dioxy-azobenzol und m,m'-Diamino--azobenzol als Kupplungskomponenten.

Amine und Phenole kuppeln mit Diazokomponenten gewöhnlich in p-Stellung zum Auxochrom, sofern keine störenden Substituenten vorhanden sind, welche die Kupplung in die o-Stellung lenken. Verwendet man als Phenol einen fertigen m-Oxy-azokörper, z. B. m-Oxy-azobenzol (XIII) und lässt diazotiertes p-Brom-anilin einwirken, so tritt die normale Kupplung in p-Stellung zum Hydroxyl ein, woduch ein o-Disazofarbstoff (XIV) entsteht, dessen Struktur durch die reduktive Spaltung zu einem o-Diamin, dem 3,4-Diaminophenol bewiesen ist[1]).

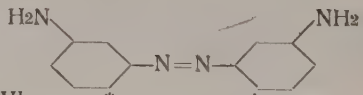


XIII XIV

Während die einfachen m-Oxy- und m-Amino-azokörper nur auf umständliche Weise darstellbar sind, sind die Azobenzole mit zwei metaständigen Oxy- oder Aminogruppen viel leichter zugänglich. Wir haben daher das Verhalten von m,m'-Dioxy-azobenzol (XV) und m,m'-Diamino-azobenzol (XVI) als Kupplungskomponenten untersucht[2]).



XV



XVI

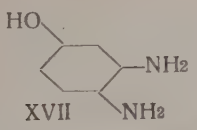
Über die bequeme Reindarstellung dieser Körper in grösseren Mengen haben wir vor kurzem berichtet[3]). Beide Substanzen haben

[1]) *P. Jacobson* und *F. Hönigsberger*, B. **36**, 4115 (1903).
[2]) Als Diazokomponente ist das Diamin bereits bekannt.
[3]) *P. Ruggli* und *M. Hinovker*, Helv. **17**, 396 (1934).

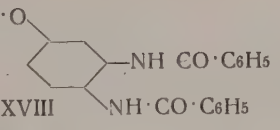
gegenüber den im ersten Teil dieser Arbeit untersuchten Präparaten den Vorteil, dass die Sulfogruppe wegfällt, welche oft das Umkrystallisieren und die Analyse (durch Auftreten von Krystallwasser) erschwert. Falls die Kupplung an den mit einem Stern bezeichneten Stellen erfolgt, ist die Bildung von o,o'-Trisazo-farbstoffen zu erwarten.

Wir liessen zunächst auf die alkalische Lösung von einem Mol m,m'-Dioxy-azobenzol (XV) verschiedene Diazoverbindungen in einer Menge von zwei Mol einwirken. Um die Struktur der erhaltenen Farbstoffe als o,o'-Trisazo-farbstoffe[1]) zu beweisen, musste gezeigt werden, 1. dass tatsächlich doppelte Kupplung eingetreten ist, und 2. dass die Kupplung in o-Stellung zu der bereits vorhandenen Azogruppe erfolgt ist.

Die Einwirkung von zwei Mol Diazo-anilin führt in mässig langsamer Kupplung zu einem rotbraunen Farbstoff (analog Formel XIX, H anstatt Br), der leicht zu isolieren, aber schwer zu reinigen ist. Er ist in organischen Lösungsmitteln löslich, neigt aber zur Verharzung. Als Oxy-azofarbstoff ist er in Alkalien mit roter Farbe löslich. Die reduktive Spaltung mit Stannochlorid und Salzsäure verharzt diese säureempfindliche Substanz zu 80%, doch konnten aus dem Rest die erwarteten reduktiven Spaltstücke durch Benzoylierung rein isoliert werden; 3,4-Diamino-phenol (XVII) wurde in Form seines Tribenzoyl-derivates (XVIII) isoliert, das von der Diazokomponente herrührende Anilin wurde als Benzanilid nachgewiesen.



XVII

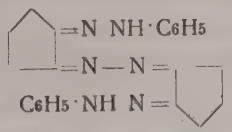


XVIII

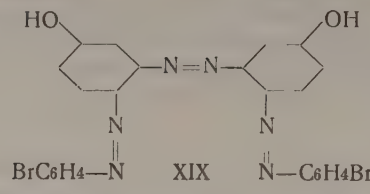
Ein weiterer Reduktionsversuch mit alkalischem Hydrosulfit in Gegenwart von Aceton und Alkohol ergab dieselben Spaltungsprodukte in besserer Ausbeute. Das günstigere Resultat ist wahrscheinlich nur der Anwesenheit der organischen Lösungsmittel zuzuschreiben.

Um zunächst einmal die doppelte Kupplung zu beweisen, wurde der analoge Farbstoff mit zwei Mol diazotiertem Brom-

---

[1]) *F. Lions* hat aus dem Mono-phenylhydrazon des Cyclopentan-1,2-dions und Hydrazin das karminrote Ketazin  dargestellt, das unseren Substanzen formal nahesteht, sich aber von alicyclischen Fünfringen ableitet. J. Proc. Roy. Soc. New South Wales **66**, 516 (1933). C 1934, I, 1649.

anilin (XIX) dargestellt. Der Bromgehalt stimmte auf die angegebene Formel.

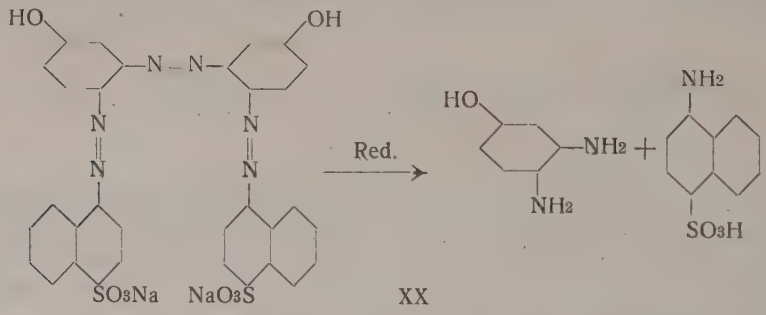


XIX

Als aktivere Diazokomponente wurde nun p-Nitranilin (2 Mol) gewählt. Hier war die Kupplung rasch beendet. Der braune Farbstoff konnte aus Xylol umgelöst werden, war aber nicht deutlich krystallin und gab nur annähernd stimmende Analysenzahlen.

Die Kupplung des Dioxy-azobenzols mit zwei Mol Diazosulfanilsäure verlief ebenfalls rasch. Schon nach wenigen Minuten war keine Diazoverbindung mehr nachweisbar, ein Zeichen, dass auch hier doppelte Kupplung eingetreten war. Der mit Kohlendioxyd ausgefällte rotbraune Farbstoff war in diesem Fall ein krystallinisches Pulver, das beständiger war als die sulfofreien Farbstoffe.

Am besten bewährte sich aber die Kupplung des Dioxy-azobenzols mit zwei Mol diazotierter Naphtionsäure, die in guter Ausbeute den schokoladebraunen Farbstoff XX als krystallinisches Pulver lieferte. Die Substanz liess sich aus Methylalkohol-Wasser umkrystallisieren und zeigte den berechneten Schwefelgehalt; also war auch hier doppelte Kupplung eingetreten.



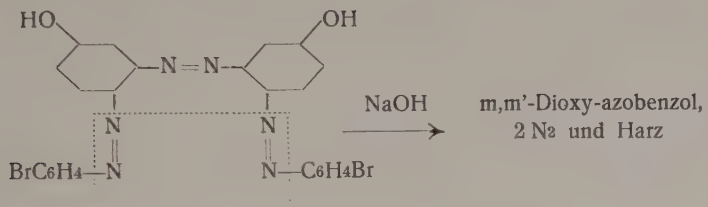
XX

Durch mehrere Reduktionsversuche wurden Bedingungen gefunden, unter denen keine Verharzung eintritt. Bei der Einwirkung von Zinkstaub und Salzsäure auf die methylalkoholische Lösung erhält man die erwarteten Spaltstücke Naphtionsäure und 3,4-Diamino-phenol. Letzteres wurde wieder als Tribenzoyl-derivat (XVIII) in einer Ausbeute von 75% der Theorie gefasst und mit einem auf bekanntem Wege hergestellten Präparat identifiziert.

Eine Titration mit Titantrichlorid gelingt nicht; die Schwierigkeiten, auf welche *P. Ruggli* und *A. Courtin*[1]) schon bei den o-Disazo-farbstoffen stiessen, zeigen sich hier in verstärktem Masse.

[1]) Helv. 15, 86, 97, 100 (1932); vgl. auch das Verhalten der peri-Disazofarbstoffe, Helv. 15, 116 (1932).

Bei den o,o'-Trisazo-farbstoffen aus Anilin bzw. Bromanilin oder Nitranilin und Dioxy-azobenzol (Typus XIX) wurde beobachtet, dass sie beim Erwärmen mit Natronlauge Stickstoff entwickeln, während die sulfohaltigen Farbstoffe (mit Diazo-naphtionsäure oder Diazo-sulfanilsäure) keine sichtbare Einwirkung zeigen. Diese alkalische Zersetzung wurde am Beispiel des Farbstoffs aus 2 Mol Brom-anilin und Dioxy-azobenzol genauer untersucht und zeigte folgenden Verlauf:

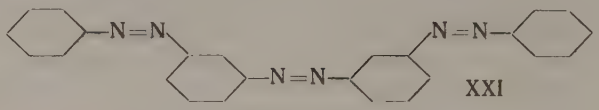


Der ursprünglich aus dem Diazo-bromanilin stammende Stickstoff wird gasförmig frei. An Stelle eines „Radikals" des Dioxy-azobenzols wird letzteres selber erhalten, während die weiter zu erwartenden Bromphenylreste verharzen. — Einstündiges Kochen mit 10-proz. Salzsäure gab den Farbstoff anscheinend unverändert zurück.

Wir untersuchten weiterhin das m,m'-Diamino-azobenzol (XVI) auf sein Verhalten als Kupplungskomponente. Es verhält sich sehr träge und liefert bei der Einwirkung von Diazokomponenten, soweit untersucht, Substanzen, die nach ihrem Verhalten als Diazoamino-verbindungen anzusprechen sind. Sie werden ähnlich dem gewöhnlichen Diazoaminobenzol durch Erwärmen mit Säuren unter Rückbildung der Ausgangsmaterialien zerlegt, wobei Diamino-azobenzol zurückgewonnen und die Diazokomponente unter Entwicklung von Stickstoff zersetzt wird. Ähnlich verläuft hier die Spaltung durch Kochen mit Wasser bzw. Natronlauge oder auch bei der Benzoylierung; im letzteren Falle wird natürlich das Dibenzoylderivat des Diamino-azobenzols erhalten. Jedenfalls konnte die Struktur eines wahren Diamino-trisazofarbstoffs experimentell ausgeschlossen werden. Auch haben wir uns überzeugt, dass nicht etwa ein Gemisch von unveränderter Diazo- und Kupplungskomponente vorlag.

Wir benutzten schliesslich das m,m'-Diamino-azobenzol noch, um die Kondensation mit zwei Mol Nitrosobenzol auszuführen. Unter Einhaltung der für diese Reaktion üblichen Bedingungen entstand das bisher unbekannte m,m'-Trisazo-benzol (XXI)

in gelbbraunen Krystallen. Die Untersuchung dieser Substanz ist in Angriff genommen.



XXI

Experimenteller Teil.

I. Umsetzungen mit der o,o'-Diamino-azobenzol-p,p'-disulfosäure.

o,o'-Dinitro-azobenzol-p,p'-disulfosäure (Formel I).

Eine aus Sulfanilsäure bereitete Diazolösung wurde nach *Th. Zincke* und *A. Kuchenbecker*[1]) mit Chlorkalklösung oxydiert und das Calciumsalz der entstandenen Dinitro-azobenzol-disulfosäure isoliert. Die Überführung in das Dinatriumsalz erfolgte in Portionen von je 40 g durch Kochen mit der gleichen Menge wasserfreier Soda in 600 cm³ Wasser. Das Natriumsalz krystallisiert aus verdünnter Lösung in bräunlich-roten Prismen, aus konzentrierter in gelben glänzenden Blättchen. Aus einem Ansatz von 231 g sulfanilsaurem Natrium erhielten wir 85 bis 95 g, also etwas mehr als die genannten Autoren (70 g).

Das Dikaliumsalz ist schwerer löslich als das Natriumsalz; 10 g lösen sich in 500 cm³ kochendem Wasser. Es krystallisiert aus nicht zu konzentrierter Lösung in orangen Nädelchen. Die Salze wurden mit Alkohol gewaschen und lufttrocken verwendet.

o,o'-Diamino-azobenzol-p.p'-disulfosäure (Formel II).

Die Reduktion der Nitroverbindung wurde nach Angabe[2]) der genannten Autoren mit Natriumamalgam[3]), aber in 350 cm³ Wasser (statt 700 cm³) ausgeführt. Die Lösung färbte sich bald blutrot und wurde noch einige Zeit auf 90° erwärmt. Nach Waschen der umgefällten Säure mit wenig kaltem Wasser und Alkohol betrug die Ausbeute 5,5 g. Die durch Abspaltung von Ammoniak zugleich entstehende Azobenzol-disulfosäure verbleibt in der Mutterlauge.

Das Acetylderivat wird durch Kochen mit Essigsäure-anhydrid und Natrium-acetat erhalten. Durch Eingiessen in gesättigte Kochsalzlösung, Stehen über Nacht, Absaugen und Trocknen erhält man ein Pulver, das in siedendem Alkohol suspendiert und mit der zur Lösung eben erforderlichen Wassermenge versetzt, beim Erkalten rötlichbraun auskrystallisiert. Die Lösung färbt Wolle hell orange.

Das Benzoylderivat, nach *Schotten-Baumann* erhalten, krystallisiert aus Alkohol-Wasser in schönen gelbbraunen Krystallchen. Beide Acylderivate sind in Wasser leichter löslich als das Ausgangsmaterial.

Die Diazoverbindung (III) wurde analog der Vorschrift aus je 3 g Diaminoverbindung unter Verwendung von 6 cm³ Amylnitrit dargestellt; es wurde 15 Minuten lang gekocht der schwer filtrierbare gelbe Niederschlag durch ein Hartfilter abgesaugt, das am Rande mit Kollodium an der Nutsche festgeklebt war. Ausbeute 2,1 bis 2,9 g.

---

[1]) A. 330, 15 (1904).

[2]) loc. cit. S. 19.

[3]) Wir versuchten auch Reduktionen mit Natriumsulfid un Natriumstannit; letzteres gab eine hellbraune Substanz, die mit dem normalen Reduktionsprodukt nicht identisch war.

Kupplungen mit Tetrazo-o,o'-diamino-azobenzol-p,p'-disulfosäure.
Farbstoffe IV und V.

Da der allgemeine Verlauf der Kupplungen im theoretischen Teil wiedergegeben wurde, sei hier nur die Kupplung mit Chlornaphtol als Beispiel beschrieben.

2,5 g Tetrazoverbindung (Formel III, 6 Millimol) wurden in 10 cm³ Eiswasser suspendiert und unter Kühlung mit Eis-Kochsalz mit 10 cm³ 10-proz. Natronlauge in Lösung gebracht. Darauf gab man bei 0° diese Lösung unter Rühren zu einer Lösung von 2,2 g (12 Millimol) 3-Chlor-2-naphtol in 30 cm³ 5-proz. Natronlauge. Die Lösung wurde nach 15 Minuten tief braunrot und nach weiterem halbstündigem Rühren über Nacht bei Zimmertemperatur stehen gelassen.

Die von einigen braunen Flocken abfiltrierte Lösung ist durch Säuren oder Salze fällbar. Mit Rücksicht auf die Chlorbestimmung wurde das Analysenpräparat des Farbstoffs mit reiner verdünnter Salpetersäure gefällt, abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen, um etwa mitgerissenes Chlornaphtol zu entfernen; Ausbeute 1 g. Der Farbstoff (Formel V) konnte wegen seiner leichten Veränderlichkeit nicht gereinigt werden; er wurde daher nur im Exsikkator getrocknet.

$C_{22}H_{18}O_8N_6Cl_2S_2Na_2$ Ber. Cl 8,93 S 8,05%
Gef. „ 7,28 „ 7,26%
Atomverhältnis S : Cl Ber. 2 : 2 Gef. 2 : 1,8

Ein bei 130° getrocknetes Präparat war nach längerem Stehen ein schwarzblaues Pulver mit Messingglanz, das sich nunmehr in Wasser mit marineblauer Farbe auflöste. Durch Erwärmen mit Natronlauge wurde die Lösung rot. Nach 5 Minuten Kochen kehrte beim Ansäuern die blaue Farbe zurück, nach längerem Kochen mit Alkali wurde die Lösung beim Ansäuern entfärbt. Der Farbstoff ist sauer oder alkalisch mit Zinkstaub leicht reduzierbar.

Das weitere Verhalten wurde jeweils an frischen Präparaten untersucht, die der Vorsicht halber nur mit Kochsalzlösung ausgesalzen und an der Luft getrocknet waren. Die verschiedenen Farbreaktionen und Umschläge sind in der Dissertation *M. Hinovker* (Basel 1934) tabellarisch wiedergegeben.

Reduktion der o,o'-Diamino-azobenzol-p,p'-disulfosäure zur Disulfosäure des o-Aminophenyl-benzotriazols (Formel VII bzw. VIII).

Die Reduktion[1]) wurde so vorgenommen, dass 10 g Azokörper und 4 g Ammoniumchlorid in 300 cm³ kochendem Wasser gelöst und unter Umschütteln nach und nach mit 25 g Zinkstaub versetzt wurden; die Lösung wurde hellgelb. Nach dem Filtrieren wurde sie in einer offenen Schale auf dem Wasserbad bis auf 40 cm³ eingedampft, wobei sie rot und schliesslich grün wurde. (Beim Verdünnen der grünen Lösung schlägt die Farbe wieder nach Rot um). Die heisse Lösung wurde auf Zusatz von 20 cm³ konz. Salzsäure dunkel-

[1]) Vgl. *Th. Zincke* und *A. Kuchenbecker*, A. 330, 22 (1904).

blau. Beim Erkalten und Stehen über Nacht fiel das Reduktionsprodukt als Pulver aus, das nach Absaugen und Waschen mit Alkohol und Äther grau, ähnlich wie Zinkstaub aussieht. Die Ausbeute betrug 6,5 g. Dieses Produkt wurde für die im folgenden beschriebenen Kupplungen und Reaktionen benutzt.

Es ist schon in kaltem Wasser leicht löslich, schwerer in Alkohol, fast unlöslich in konz. Salzsäure. Unter der Lupe erscheint die Substanz einheitlich. Die wässrige angesäuerte Lösung erscheint in der Durchsicht blau-grünlich, in der Aufsicht rotviolett. Wird das Pulver mit konz. Schwefelsäure übergossen, so erscheint die Farbe in dicker Schicht rot, in dünner Schicht grün.

Untersuchung des Reduktionsproduktes.

Oxydationsversuche, die bei dieser vermeintlichen Hydrazoverbindung mit Luft, Hydroperoxyd oder Hypochlorit ausgeführt wurden, ergaben eine Aufhellung, aber weder den Azokörper noch andere fassbare Produkte. Mit Salpetersäure entstand ein rotes Harz, das beim Trocknen zu einem Pulver zerfiel, welches beim Veraschen die Erscheinung der „Pharaoschlangen" zeigte.

Gegen Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure ist die Substanz beständig. Die Färbungen, welche auf Beimischung der oxydablen Phenylendiamin-sulfosäure beruhen (siehe unten), verschwinden dabei, kehren aber an der Luft wieder zurück.

Acetylierung. 1 g Reduktionsprodukt wurde mit überschüssigem Essigsäure-anhydrid, worin es sich nicht löst, und etwas geschmolzenem Natriumacetat eine Stunde am Rückfluss gekocht. Das nach Erkalten abgesaugte Produkt war dann nicht mehr diazotierbar (Ausbleiben der Kupplung mit β-Naphtol). Es wurde in wenig Wasser gelöst und mit gesättigter Kochsalzlösung ausgesalzen. Die Reinigung erfolgte durch Aufschlämmen in kochendem Alkohol und tropfenweisen Zusatz von Wasser bis zur Lösung. Nach Filtration wurde die Krystallisation durch Reiben eingeleitet. Das dreimal auf diese Weise umkrystallisierte Produkt bildete nach dem Trocknen bei 125° nahezu weisse Nädelchen. Es liegt ein Monoacetylderivat des Disulfosalzes des o-Aminophenyl-benzotriazols (VII bzw. VIII) vor.

4,445 mg Subst. gaben 5,940 mg CO_2 und 1,070 mg H_2O
4,075 mg Subst. gaben 0,450 cm³ N_2 (16°, 742 mm)
5,265 mg Subst. gaben 5,575 mg $BaSO_4$

$C_{14}H_{10}O_7N_4S_2Na_2$	Ber.	C 36,84	H 2,19	N 12,28	S 14,04%
	Gef.	„ 36,45	„ 2,69	„ 12,51	„ 14,54%

Zerlegung des rohen Reduktionsproduktes in reine o-Aminophenyl-benzotriazol-disulfosäure (VII bzw. VIII) *und 1,2-Phenylendiamin-4-sulfosäure* (X).

Der Gehalt des rohen Reduktionsproduktes („zinkstaub-ähnliches graues Pulver") an Phenylendiamin-sulfosäure wurde nach Abschluss der andern Versuche durch folgende Trennung bewiesen: 5 g Rohsubstanz wurden in 60 cm³ siedendem Alkohol suspendiert

und durch portionsweisen Zusatz von etwa 35 cm³ kochendem Wasser eben in Lösung gebracht. Über Nacht schieden sich 0,9 g stahlblaue Krystalle von 1,2-Phenylendiamin-4-sulfosäure ab, die weiter unten beschrieben sind. Die Mutterlauge wurde auf 25 cm³ eingedampft und mit 20 cm³ konz. Salzsäure versetzt über Nacht stehen gelassen. Es krystallisierte die o-Aminophenyl-benzo-triazol-disulfosäure (VII) nunmehr nicht grau, sondern in fast weissen, seidenglänzenden verfilzten Nädelchen, die nach Wiederholung dieser Reinigung mit Alkohol und Äther gewaschen und nach Trocknen auf dem Wasserbad nochmals analysiert wurden. Sie enthielten eine von der Salzsäure herrührende unvermeidliche Spur Halogen als einzige Verunreinigung.

4,500 mg Subst. gaben 5,805 mg CO_2 und 1,195 mg H_2O
4,615 mg Subst. gaben 0,5415 cm³ N_2 (17°, 710 mm)
19,665 mg Subst. gaben 21,630 mg $BaSO_4$
$C_{12}H_8O_6N_4S_2Na_2$ Ber. C 34,78 H 2,90 N 13,52 S 15,47%
Gef. „ 35,18 „ 2,37 „ 12,93 „ 15,11%

Die Substanz verkohlt oberhalb 300°

1,2-Phenylendiamin-4-sulfosäure. Die in der oben beschriebenen Weise abgetrennte Substanz wurde noch zweimal in gleicher Weise umkrystallisiert, aber nicht farblos, sondern — offenbar durch spurenweise Oxydation — in stahlblauen Blättchen erhalten, die nach Analyse und Eigenschaften mit einer nach *Zincke* und *Kuchenbecker*[1]) durch saure Reduktion der o,o'-Dinitro-azobenzol-p,p'-disulfosäure erhaltenen 1,2-Phenylendiamin-4-sulfosäure übereinstimmten, welch letztere farblos erhalten wurde, deren Lösungen aber nach Angabe der Autoren an der Luft ebenfalls leicht blau bis grün werden.

4,070 mg Subst. gaben 5,735 mg CO_2 und 1,465 mg H_2O
5,025 mg Subst. gaben 6,230 mg $BaSO_4$
$C_6H_8O_3N_2S$ Ber. C 38,28 H 4,25 S 17,05%
Gef. „ 38,43 „ 4,02 „ 17,03%

Die Substanz ist halogenfrei und zersetzt sich oberhalb 250° unter tiefer Blaufärbung. Die Lösung beider Präparate wird durch Ferrichlorid rotbraun.

Phenanthrazin (XI) *aus 1,2 Phenylendiamin-4-sulfosäure und Phenanthrenchinon.*

0,23 g 1,2-Phenylendiamin-4-sulfosäure werden mit 2 cm³ heissem Wasser versetzt und wenige Tropfen 10-proz. Natronlauge zugegeben, bis Lösung eintritt. Dann fügt man eine heisse Lösung von 0,26 g Phenanthrenchinon in 5 cm³ Eisessig hinzu und kocht eine Stunde unter Rückfluss, wobei die orange Lösung gelb wird. Beim Erkalten scheiden sich in reichlicher Menge die hellgelben Krystalle des phenanthrazinsulfosauren Natriums ab. Nach Absaugen und Auswaschen mit Alkohol beträgt die Ausbeute 0,44 g oder 85% der Theorie.

[1]) A. **330**, 23, 24 (1904).

Führt man die Kondensation ohne Natronlauge aus, so erfordert die Lösung der Sulfosäure etwas mehr Wasser (5 cm^3); nach 1½-stündigem Kochen filtriert man von einer geringen Menge glänzender oranger Nädelchen ab, die wahrscheinlich gleichfalls aus dem Kondensationsprodukt bestehen, worauf die freie Phenanthrazin-sulfosäure beim Erkalten zu einer typischen orangen Gallerte erstarrt. Erwärmt man sie unter Zusatz des halben Volums Kochsalzlösung erneut eine halbe Stunde im Wasserbad, so scheiden sich bald, namentlich beim Kratzen, die oben beschriebenen hellgelben Kryställchen des Natriumsalzes der Phenanthrazin-sulfosäure (XI) mit 80% Ausbeute ab; ein weiterer Anteil kann durch Eindampfen gewonnen werden.

Zum Umkrystallisieren werden 0,4 g mit 12 cm^3 Alkohol gekocht und portionsweise mit etwa 6 cm^3 Wasser versetzt, bis eben Lösung eintritt. Bei langsamem Erkalten erstarrt die Lösung unter Abscheidung fast weisser, glitzernder, verfilzter Nädelchen.

4,530 mg Subst. gaben 0,2822 cm^3 N_2 (23°, 709 mm)
5,090 mg Subst. gaben 3,080 mg $BaSO_4$
$C_{20}H_{11}O_3N_2SNa$ Ber. N 7,29 S 8,37%
Gef. „ 6,70 „ 8,31%

Farbstoffe aus o-Aminophenyl-benzotriazol-disulfosäure (VII) *und β-Naphtol bzw. 6-Brom-2-naphtol.*

Da beide Farbstoffe analog dargestellt wurden, soll hier nur die Kupplung mit Brom-naphtol beschrieben werden.

4,2 g des grauen Reduktionsproduktes (10 Millimol) wurden in 50 cm^3 warmem Wasser gelöst und dann bei 0° mit 14 cm^3 20-proz. Natriumnitritlösung (40 Millimol)[1]) und 29 cm^3 10-proz. Salzsäure (80 Millimol) diazotiert. Beim Eintragen der hellbraunen Diazolösung in eine gekühlte Lösung von 5,6 g 6-Brom-2-naphtol[2]) (25 Millimol) in 46 cm^3 10-proz. Natronlauge trat sofort Kupplung ein. Sobald alle Diazolösung zugegeben war, fiel ein ziegelroter Farbstoff aus, der nach einer Stunde abgesaugt und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet wurde; Ausbeute 4,9 g.

Der Farbstoff färbt Wolle ziegelrot und ähnelt den bekannten roten Azofarbstoffen aus Monoaminen und Naphtolen. Er war auch nach Umkrystallisieren aus Wasser-Alkohol noch unrein; immerhin zeigt der gefundene Bromgehalt von 12,6%, dass nur einmalige Kupplung eingetreten ist (Ber. 12,3% Br), während eine doppelte Kupplung 18,0% erfordern würde. Ebenso spricht das Resultat der Titration mit Titantrichlorid für den Mono-azofarbstoff der Formel $C_{22}H_{12}O_7N_5S_2BrNa_2$.

[1]) Der Überschuss von Nitrit wurde verwendet, um die nach der Literatur vermuteten zwei Aminogruppen zu erfassen und die vermeintliche Hydrazogruppe zu oxydieren, doch erhält man auch mit einem Mol Nitrit dasselbe Resultat.

[2]) Auch die Kupplungskomponente wurde im Überschuss verwendet.

Je 0,0810 g Farbstoff verbrauchten 3,02; 3,05; 3,03 cm³ einer 0,1642-n. $TiCl_3$Lösung. Ber. 3,4 cm³ für einen Verbrauch von 4 H-Atomen pro Molekel. Die Titration verläuft in Gegenwart von Seignettesalz normal.

II. Farbstoffe aus m,m'-Dioxy- und m,m'-Diamino-azobenzol.

Kupplung von Diazo-anilin mit m,m'-Dioxy-azobenzol

1 g Dioxy-azobenzol (5 Millimol) wurden in 20 cm³ Wasser suspendiert und durch Zusatz von 11 cm³ 10-proz. Natronlauge gelöst. Bei 0° wurde eine aus 0,93 g Anilin (10 Millimol) bereitete Diazolösung zugegeben, wobei die Lösung in 1 bis 2 Minuten tiefbraun wurde. Als nach etwa 10 Minuten die Kupplung beendet war (Tüpfelproben), wurde unter weiterem Rühren mit 100 cm³ 2-proz. Essigsäure ausgefällt, das braune amorphe Pulver am andern Tag abgesaugt (2,1 g) und im Exsikkator getrocknet.

Es ist in gewissen organischen Lösungsmitteln, z. B. Chloroform, löslich, wird aber nur amorph zurückerhalten. In kaltem Wasser oder Säure — letztere vertieft nach Schwarzviolett — ist es nicht löslich, beim Erwärmen erfolgt Verharzung. Kalte Natronlauge löst mit roter Farbe; beim Erwärmen tritt Gasentwicklung und Verharzung ein.

Reduktive Spaltung. 1 g Farbstoff wurde zunächst alkalisch benzoyliert und dann mit Stannochlorid und Salzsäure erwärmt, wobei sich 0,8 g Schmieren absetzten. Die hellgelbe dekantierte Lösung wurde sauer ausgeäthert; der Ätherrückstand gab nach alkalischer Benzoylierung Benzanilid. Die ausgeätherte wässrige Lösung wurde alkalisch gemacht, ebenfalls benzoyliert un aus Alkohol umkrystallisiert. Hauptprodukt war das relativ schwerlösliche Tribenzoyl-3,4-diamino-phenol (XVIII) vom Smp. 225°, das durch die Mischprobe mit einem nach *P. Jacobson* und *F. Hönigsberger*[1]) bzw. *H. Hähle*[2]) dargestellten Produkt identifiziert wurde.

Daneben wurden sehr kleine Mengen eines bei 265° und eines bei 150° schmelzenden Körpers erhalten. Letzterer war verschieden von Dibenzoyl-m-aminophenol und Benzanilid und verschmierte bei einem Reinigungsversuch. Das bei 265° schmelzende Produkt ergab bei der Analyse 72,81% C, 5,22% H und 4,91% N; es hinterliess etwas Asche.

Eine Reduktion des nicht benzoylierten Farbstoffs gab dieselben Hauptprodukte.

Reduktion mit Natriumhydrosulfit. 1 g Farbstoff wurde in 10 cm³ Aceton, 10 cm³ Alkohol und 40 cm³ 5-proz. Natronlauge gelöst und in die siedende Lösung 4 g festes Hydrosulfit portionsweise bis zur Hellgelbfärbung der ursprüglich roten Lösung eingetragen. Nach Erkalten wurde das Anilin ausgeäthert und als Benzanilid identifiziert. Die verbleibende wässrige Lösung wurde nach Alkalizusatz benzoyliert, wobei sich ein hellbraunes öliges Harz abschied, das beim Stehen fest wurde. Die fraktionierte Krystalli-

[1]) B. 36, 4125 (1903). [2]) J. pr. [2] 43, 62 (1891).

sation aus Alkohol gab in der Hauptmenge (0,3 g) das oben genannte Tribenzoyl-3,4-diamino-phenol vom Smp. 225° neben wenig Harz.

Kupplung von Diazo-p-nitranilin mit m,m'-Dioxy-azobenzol.

1 g Dioxy-azobenzol (5 Millimol) wurden in 10 cm³ Wasser suspendiert und durch Zugabe von 18 cm³ 10-proc. Natronlauge in Lösung gebracht. Dann wurde unter Eiskühlung eine aus 1,45 g p-Nitranilin (10 Millimol) bereitete Diazolösung rasch unter Rühren hinzugegeben. Die Farbe wurde augenblicklich tiefbraun, dann langsam mehr blaustichig und war nach 15 Minuten blaustichig bordeaux. Nach Stehen über Nacht wurde durch verdünnte Essigsäure ein braunes Pulver ausgefällt, das im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet wurde. Ausbeute 2,3 g; ber. 2,4 g.

Der Farbstoff ist in den meisten organischen Lösungsmitteln gut löslich, weniger gut in Amylalkohol, Benzol und Xylol. Er wurde aus Xylol umkrystallisiert und als dunkelbraunes Pulver vom Smp. 183° erhalten. Beim Erhitzen über freier Flamme verpufft der Farbstoff unter Ausstossung gelblicher Dämpfe und Geruch nach Nitrobenzol.

Der Farbstoff war nicht ganz rein, wie die Analyse zeigt.

$C_{24}H_{18}O_6N_8$ Ber. C 56,25 H 3,12 N 21,87%
Gef. „ 57,92 „ 3,55 „ 20,15%

Kupplung von Diazo-p-bromanilin mit m,m'-Dioxy-azobenzol (XIX).

3,4 g p-Bromanilin (20 Millimol) wurden in 18 cm³ 10-proz. Salzsäure (50 Millimol) unter gelindem Erwärmen gelöst und nach Kühlung auf 0° mit 1,4 g Natriumnitrit (20 Millimol) in 10 cm³ Wasser diazotiert. Diese Diazolösung wurde in eine eisgekühlte Lösung von 2,1 g m,m'-Dioxy-azobenzol (10 Millimol) in 28 cm³ 10-proz. Natronlauge (70 Millimol) eingerührt. (Bei langsamem Arbeiten kann intermediär das Natriumsalz des Dioxy-azobenzols krystallisieren.) Die Kupplung verläuft in einigen Minuten. Da nach 5 Minuten infolge Alkaliempfindlichkeit des fertigen Farbstoffs bereits Schäumen auftrat und keine Diazolösung durch Tüpfelproben mit -Naphtol mehr nachweisbar war, wurde aufgearbeitet, indem unter weiterem Rühren 75 cm³ 5-proz. Essigsäure zugetropft wurden, wodurch die Gasentwicklung aufhörte und der Farbstoff als rotbraune Paste ausfiel. Es wurde noch zwei Stunden bei 0° und 30 Minuten bei Zimmertemperatur gerührt, worauf der Farbstoff gut abgesaugt werden konnte. Nach Trocknen bei 40° bestand er zerrieben aus einem schokoladebraunen, krystallinen Pulver, das bei 155° unter Zersetzung schmilzt. Ausbeute 5,5 g = 100%.

Der Farbstoff ist in Alkohol, Äther, Chloroform, Pyridin, Essigester löslich; in Wasser sowie Petroläther und Benzol ist er unlöslich. 10-proz. Natronlauge zersetzt ihn unter Gasentwicklung, verdünnte

Salzsäure zeigt auch bei längerem Kochen keine Einwirkung. Konzentrierte Schwefelsäure gibt eine blutrote Färbung. Der Farbstoff färbt Acetatseide gelb.

Die Substanz lässt sich aus geeigneten organischen Lösungsmitteln umfällen, am besten aus Alkohol-Wasser oder Pyridin-Wasser. Zur Analyse wurde jedoch das Rohprodukt nach sorgfältigem Auswaschen mit Wasser und vierstündigem Trocknen im Vakuum bei 40° verwendet.

0,3730 g Subst. gaben 0,2388 g AgBr
$C_{24}H_{18}O_2N_6Br_2$ Ber. Br 27,59 Gef. Br 27,24%

Reduktive Spaltung. Stannochlorid und Salzsäure gaben Harze, aus denen sich allerdings die Hauptprodukte herausarbeiten liessen. Am besten verlief aber die Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure. 1 g Farbstoff wurde in 50 cm³ Chloroform angerührt, mit 50 cm³ Alkohol versetzt und nach Zugabe von 3 g Zinkstaub zum Sieden erhitzt. Zu der heissen Lösung wurden auf einmal 15 cm³ 10-proz. Salzsäure hinzugegeben, worauf die dunkelrote Lösung nach 3 Minuten hellgelb war. Nach weiterem 15 Minuten langem Kochen wurde vom Zinkstaub abgegossen. Ein Teil der Substanz kann durch weitere Zugabe von Salzsäure direkt krystallisiert erhalten werden, doch war es einfacher, nach Abdunsten der organischen Lösungsmittel alkalisch auszuäthern, worauf der Äther reichlich reines p-Bromanilin hinterliess.

Die wässrige Lösung wurde alkalisch benzoyliert und das bald erstarrende Produkt abfiltriert. Es ergab nach Trocknen und Umkrystallisieren aus Alkohol-Wasser 0,6 g oder 75% der Theorie an reinem Tribenzoyl-3,4-diamino-phenol (XVIII).

Zersetzung des Bromanilin-Farbstoffs durch Natronlauge. 1 g Farbstoff wurde in 30 cm³ 10-proz. Natronlauge unter Rückfluss gekocht. Schon vor dem Kochen der rotbraunen Lösung begann die Stickstoffentwicklung, die bald sehr heftig wurde und nach 20 bis 30 Minuten aufhörte. Nach einstündigem Kochen erhielt man eine gelbbraune Lösung neben 0,7 festem Harz. Die abgegossene Lösung wurde mit konz. Salzsäure gefällt, wobei braune seidenglänzende Nädelchen von Dioxy-azobenzol krystallisierten. Ausbeute 0,15 g oder 50% der theoretisch möglichen Menge. Die Substanz wurde nach Umkrystallisieren aus Xylol durch Schmelzpunkt und Mischprobe sowie durch das Diacetylderivat identifiziert. — Die beschriebene Zersetzung des Farbstoffs durch Alkali findet auch schon bei Zimmertemperatur statt, verläuft aber dann sehr langsam.

Kupplung von Diazo-sulfanilsäure mit m,m'-Dioxy-azobenzol.

4,6 g Sulfanilsäure (20 Millimol) wurden diazotiert und bei 0° in eine Lösung von 2,1 g (10 Millimol) Dioxy-azobenzol und 4 g Natriumhydroxyd in Wasser eingetragen, so dass das Gesamtvolum 150 cm³ betrug. Die Kupplung trat schnell ein; schon nach zwei Minuten war durch die Tüpfelprobe mit

β-Naphtol keine Diazoverbindung mehr nachweisbar. Gasentwicklung trat nicht auf; erst bei längerem Stehen entwickelte sich sehr wenig Gas. Verdünnte Essig- oder Salzsäure fällen aus der dunkelroten Kupplungslösung ein hellbraunes amorphes Pulver, das Wolle hellbraun anfärbt. Besser verwendet man Kohlendioxyd zur Fällung; man erhält dann 1,6 g eines gut filtrierbaren Farbstoffs. Letzterer scheint im Gegensatz zum vorigen Farbstoff beständig gegen Alkalien und Säuren zu sein. Er wurde nicht analysiert, da sich das folgende Beispiel als günstiger zur Untersuchung erwies.

Kupplung von Diazo-naphtionsäure mit m,m'-Dioxy-azobenzol (XX)

4,9 g wasserfreies Natrium-naphtionat (20 Millimol) wurden in 40 cm³ Wasser mit 2,1 g 10-proz. Salzsäure (60 Millimol) und einer Lösung von 1,44 g Natriumnitrit (20 Millimol) diazotiert und bei 0° in eine Lösung von 2,1 g Dioxy-azobenzol (10 Millimol) und 3,6 g Natriumhydroxyd (90 Millimol) in 30 cm³ Wasser eingetragen, wobei die Temperatur auf 8° stieg. Die Kupplung verlief rasch. Anfangs zeigte sich eine geringe Gasentwicklung, die nach erfolgter Mischung aufhörte. In der schön kirschroten Kupplungslösung war keine Diazoverbindung mehr nachweisbar. Nach 30 Minuten wurde der Farbstoff durch Kohlendioxyd ausgefällt und als krystallinisches braunes Pulver erhalten. Ausbeute 6 bis 6,2 g, entsprechend 85 bis 88% der Theorie.

Alkohol und besonders Methylalkohol lösen gut, Amylalkohol wenig. In den meisten andern organischen Lösungsmitteln ist die Substanz unlöslich. Wasser dispergiert den Farbstoff ohne Lösung. Wolle wird rotbraun angefärbt.

Verdünnte Säuren ergeben keine oder nur geringe Gasentwicklung, wirken aber beim Erwärmen verharzend. Konz. Schwefelsäure löst violett. 10-proz. Natronlauge löst in der Kälte sehr gut ohne Gasentwicklung, welche auch in der Wärme ausbleibt; durch Säuren tritt eine amorphe, durch Kohlendioxyd eine krystallinische Fällung ein. Der Farbstoff wird durch Zink und Salzsäure leicht reduziert; er ist auch leicht acetylierbar und benzoylierbar.

Zur Reinigung wurden 2 g in 30 cm³ warmem Methylalkohol gelöst, filtriert und mit 10 cm³ heissem Wasser versetzt. Bei teilweisem Verdunsten über Nacht wurden 1,2 g krystallines Pulver erhalten. Nach Wiederholung der Krystallisation wurde der Farbstoff vorsichtig getrocknet. Er war nach der Analyse nicht rein, doch genügen die Werte zum Beweis eine d o p p e l t e n Kupplung.

4,505 mg Subst. gaben 0,4043 cm³ N_2 (19°, 714 mm)
5,105 mg Subst. gaben 3,180 mg $BaSO_4$
$C_{32}H_{20}O_8N_6S_2Na_2$ Ber. N 11,57 S 8,81%
Gef. „ 9,86 „ 8,56%

Für einfache Kupplung berechnen sich 11,95% N und 6,83% S.

D i b e n z o y l - d e r i v a t. Bei der Benzoylierung nach *Schotten-Baumann* fiel ein hellbrauner, zunächst etwas harziger Körper aus, der unter der verdünnten Lösung bald fest wurde. Er war in kaltem Wasser unlöslich und wurde aus heissem Wasser umkrystallisiert, indem tropfenweise Pyridin bis zur Lösung zugesetzt wurde. Zur besseren Krystallisation wurden einige Tropfen Kochsalzlösung zugesetzt, worauf messingglänzende krystalline Blättchen aus der roten Lösung krystallisierten, die mit Wasser bis zur Halogenfreiheit ausgewaschen und getrocknet wurden. Ber. S 6,85 Gef. S 7,08%.

Reduktive Aufspaltung. Nach verschiedenen Vorversuchen wurde folgendermassen verfahren. 3,5 g Farbstoff wurden in 175 cm³ Methylalkohol und 50 cm³ Wasser gelöst. In die kochende Lösung wurden 7 g Zinkstaub auf einmal eingetragen, nochmals aufgekocht und auf einmal 20 cm³ 10-proz. Salzsäure zugesetzt. Beim Umschütteln trat in zwei Minuten Entfärbung ein. Es wurde 10 Minuten gekocht, worauf schon in der Wärme Naphtionsäure in weissen Nädelchen krystallisierte. Nach heissem Dekantieren vom Zinkstaub und Erkalten wurde die Naphtionsäure abfiltriert; aus der Mutterlauge liess sich durch Salzsäure ein weiterer Anteil fällen, zusammen 1,1 g statt der berechneten 2,2 g.

Das Filtrat wurde auf 50 cm³ eingedampft, mit Natronlauge stark alkalisch gemacht und mit Benzoylchlorid geschüttelt. Es wurden roh 1,5 g (ber. 2,0 g) Tribenzoyl-derivat vom Rohsmp. 215 bis 225° erhalten, die aus Alkohol-Wasser umkrystallisiert den Smp. 224° zeigten und durch die Mischprobe mit dem bekannten Tribenzoylderivat des 3,4-Diamino-phenols identifiziert wurden.

m,m'-Diamino-azobenzol (XVI) *als Kupplungskomponente; Bildung von Diazoamino-verbindungen.*

Zunächst liess man die Diazoverbindungen von Anilin und Bromanilin auf die salzsaure[1]) Lösung des Diamino-azobenzols einwirken, wobei erwartungsgemäss keine Reaktion eintrat; durch Abstumpfen der Säure mit Natriumacetat fiel das Ausgangsmaterial aus. Danach wurde das Diamino-azobenzol in Alkohol und der berechneten Menge Salzsäure gelöst und die mit Natriumacetat abgestumpfte Diazolösung zugegeben. Die Mischung wurde augenblicklich rot und schied ein braunes Pulver aus, das die Reaktionen der Diazoaminoverbindungen zeigte. Durch Benzol war kein Ausgangsmaterial extrahierbar; nach Kochen mit Salzsäure bis zum Aufhören der Gasentwicklung liess sich aber durch Natronlauge das durch Spaltung entstandene Diamino-azobenzol krystallisiert zurückerhalten. Das eingedampfte Filtrat zeigte den Geruch nach Phenol, welches durch Zersetzung der bei der Spaltung zurückgebildeten Diazokomponente entstanden war. Auch durch eine Benzoylierung der Diazoaminoverbindung in Pyridin wurde das Diamino-azobenzol als Dibenzolderivat (Schmelzpunkt, Analyse) zurückerhalten.

Ein Kupplungsversuch mit Diazo-naphtionsäure und einer essigsauren Suspension von Diamino-azobenzol, der nach Zusatz von Natriumacetat zufällig zwei Monate stehen blieb, ergab ein braunes krystallinisches Pulver, das kein Ausgangsmaterial mehr enthielt und sich wie die oben genannten Verbindungen verhielt.

m,m'-Trisazo-benzol (XXI).

0,5 g m,m'-Diamino-azobenzol (2,5 Millimol) werden in 5 cm³ Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 0,5 g frisch dargestelltem

[1]) In Essigsäure ist das Diamino-azobenzol schwerer löslich.

Nitrosobenzol in 6 cm^3 absolutem Alkohol bei 30° vermischt. Nach Zusatz von 0,5 g wasserfreiem Natriumacetat erwärmt man die Mischung im Wasserbad auf 70 bis 85° (nicht höher!). Nach 10 Minuten werden die mit einem Glasstab geriebenen Stellen sichtbar. Nach halbstündigem Verweilen bei der angegebenen Temperatur lässt man erkalten, wobei sich schöne glitzernde Krystalle abscheiden. Nach dem Absaugen erhält man 0,5 g dunkelbraunes Krystallpulver, das oft schon den richtigen scharfen Smp. 165° zeigt. Man übergiesst es mit 15 cm^3 siedendem Eisessig, kocht sehr kurz auf und lässt erkalten, da bei längerem Erhitzen Verharzung eintritt. Letztere wurde auch bei Kondensation von etwas grösseren Substanzmengen beobachtet, doch lassen sich verharzte Produkte meist durch vorsichtige fraktionierte Krystallisation aus Eisessig reinigen.

Braunes bis dunkelbraunes Krystallpulver, gepulvert gelbbraun. Bei raschem Erhitzen verpufft die Substanz. Sie ist sehr leicht löslich in Chloroform und Essigester, leicht in Benzol und Toluol mit gelbbrauner bzw. hellbrauner Farbe. In Alkohol und Äther ist sie schwer, in Methylalkohol, Petroläther und Wasser unlöslich. Konz. Schwefelsäure löst kalt gelbbraun, heiss rotbraun.

4,000 mg Subst. gaben 0,7722 cm^3 N_2 (18°, 710 mm)
$C_{24}H_{18}N_6$ Ber. N 21,54 Gef. N 21,16%

Zusammenfassung.

1. In Erweiterung der Arbeiten von P. Ruggli und A. Courtin über ortho-Disazo-farbstoffe wurden o,o'-Trisazo-farbstoffe dargestellt.
2. o,o'-Diamino-azobenzol-p,p'-disulfosäure wurde beiderseits diazotiert und mit Naphtolen gekuppelt. Die Farbstoffe waren augenscheinlich o,o'-Trisazo-farbstoffe, erwiesen sich aber als sehr instabil.
3. Das von Zincke und Kuchenbecker als o,o'-Diamino-hydrazobenzol-p,p'-disulfosäure angesprochene Reduktionsprodukt von o,o'-Dinitro-azobenzol-p,p'-disulfosäure erwies sich als ein Gemisch von o-Aminophenyl-benzotriazol-disulfosäure und 1,2-Phenylendiamin-4-sulfosäure.

   Die Farbstoffe aus o-Aminophenyl-benzotriazol-disulfosäure und Naphtolen entsprechen normalen Mono-azofarbstoffen.
4. Zur Gewinnung besser geeigneter Ausgangsmaterialien wurde die Darstellung von m,m'-Diamino- und m,m'-Dioxy-azobenzol untersucht. Hierzu war eine erneute Bearbeitung der dimolekularen Reduktionsprodukte des m-Nitranilin und m-Nitrophenol erforderlich. Die ganze Reihe der Reduktionsprodukte wurde genau untersucht.
5. Bei der Kupplung von Diazokomponenten mit m,m'-Dioxy-azobenzol entstehen o,o'-Trisazo-farbstoffe, deren Konstitution 1. durch Nachweis der doppelten Kupplung, 2. durch Verlauf der reduktiven Spaltung bewiesen wurde.
6. Der Verlauf der Spaltung von o,o'-Trisazo-farbstoffen mit Alkalien wurde an einem Beispiel untersucht.
7. Die Kupplung von Diazokomponenten mit m,m'-Diamino-azobenzol ergab Diazoamino-Verbindungen.
8. Darstellung von m,m'-Trisazobenzol aus m,m'-Diamino-azobenzol und Nitrosobenzol.

Curriculum vitae.

Ich, Moses Hinovker, wurde am 18. März 1910 in Riga (Lettland) geboren, als Sohn des Fabrikanten Vulf Hinovker und seiner Gattin Basja, geb. Levin.

Die Kriegswirren führten unsere Familie i. J. 1916 nach Petersburg, wo ich zunächst Hausunterricht genoss und dann meinen ersten Schulunterricht im Deutschen Reformierten Gymnasium erhielt, der aber bald unterbrochen wurde, da nach Friedensschluss (1918) meine Eltern nach Riga zurückkehrten.

Hier trat ich in das Rigaer Deutsche Stadtgymnasium ein, welches in der Folgezeit in die Staatliche Deutsche Mittelschule (Klassisches Gymnasium) umgewandelt wurde. An diesem erwarb ich im Juni 1927 das Reifezeugnis.

Im Herbst desselben Jahres bezog ich die Universität Basel, um Chemie zu studieren.

Ich begann mit dem Studium der anorganischen Chemie bei Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter. Im Januar 1931 bestand ich das anorganische und analytische Vorexamen. Darauf studierte ich bei Herrn Prof. Dr. H. Rupe organische Chemie und bestand das organische Vorexamen im April 1932.

Anschliessend begann ich unter Leitung von Herrn Prof. Dr. P. Ruggli die vorliegende Arbeit, die im S. S. 1934 ihren Abschluss fand.

Während meiner Studienzeit hatte ich Gelegenheit, in den ledertechnischen Abteilungen der Ges. für chem. Industrie (Ciba) in Basel, der I. G.-Farben (BASF), Ludwigshafen, der Chemischen Fabrik „Röhm und Haas", Darmstadt, zu volontieren.

Im Verlaufe meines Studiums besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten:

E. Berger, A. L. Bernoulli, F. Bürki, R. Doerr, H. Erlenmeyer, Fr. Fichter, H. O. L. Fischer, Rud. Geigy, P. Häberlin, A. Hagenbach, P. Ruggli, H. Rupe, G. Senn, A. Schmid, L. Zehnder.

All diesen Herren spreche ich für ihre Bemühungen meinen verbindlichsten Dank aus.

An dieser Stelle möchte ich besonders auch meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. P. Ruggli, für die vielfache Förderung vorliegender Arbeit, für seine wertvollen Ratschläge und Anregungen meinen tiefsten Dank aussprechen.